

Titre: Développement d'une bioraffinerie forestière intégrée et verte
Title:

Auteur: Tatiana Rafione
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Rafione, T. (2014). Développement d'une bioraffinerie forestière intégrée et verte
Citation: [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/1466/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1466/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Mariya Marinova, Jean Paris, & Balasubrahmanyam Srinivasan
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UNE BIORAFFINERIE FORESTIÈRE INTÉGRÉE ET
VERTE

TATIANA RAFIONE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

DÉVELOPPEMENT D'UNE BIORAFFINERIE FORESTIÈRE INTÉGRÉE ET VERTE

présentée par: RAFIONE Tatiana

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. JOLICOEUR Mario, Ph.D., président

M. SRINIVASAN Bala, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme MARINOVA Mariya, Ph.D., membre et codirectrice de recherche

M. PARIS Jean, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TAVARES Jason-Robert, Ph.D., membre

M. BENECH Regis, Ph.D., membre

DÉDICACE

Aux deux femmes qui ont et continuent d'influencer ma vie

A ma grand-mère,

Merci mamie de m'avoir donné le goût du dépassement

A ma mère,

Merci pour ton amour et ton soutien ininterrompus.

*Merci pour toutes ces nuits blanches et ces heures passées au téléphone à effacer
mes doutes*

Ce doctorat, je te le dois

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu tout au long de mon aventure canadienne. Sans vos encouragements et votre soutien, je n'aurais pas réussi.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Paris qui m'a donné la chance de rejoindre son groupe de recherche. Merci de m'avoir fait confiance. Merci pour votre soutien et vos encouragements perpétuels.

Je remercie également Mariya, pour l'aide prodiguée tout au long de mon doctorat. Ta porte toujours ouverte a été un réconfort de chaque instant. Merci pour ta gentillesse et ton dévouement.

Merci à Ludovic pour avoir accepté de co-superviser mes travaux de recherche. Merci à Serge pour avoir partagé ses connaissances et son expérience en matière d'optimisation. J'ai énormément appris à vos côtés.

Merci au professeur Bala qui a grandement contribué à définir mon sujet de thèse. Grâce à vos remarques toujours pertinentes, mon projet a pu évoluer dans la bonne direction.

Merci au professeur Perier pour le rôle que vous avez joué d'abord en tant que directeur du département de génie chimique puis en tant que directeur de notre groupe de recherche. Vous avez été présent à des moments clés de mon doctorat et je vous en remercie.

Je remercie également toutes les personnes qu'on a tendance à oublier mais contribuent à faciliter la vie d'un étudiant.

Shirley, Damienne et Kalonji que je n'ai pas arrêté de solliciter pour toutes mes activités administratives qu'elles soient personnelles ou professionnelles. Merci pour votre gentillesse. Merci pour les petits moments ô combien précieux passés à parler de la pluie et du beau temps. Je n'oublie pas non plus Mehdi que je remercie pour sa gentillesse, sa patience et le support technique informatique apporté. Je pense qu'en dehors de mon numéro de poste, ton numéro de poste est le seul que j'ai mémorisé.

Bernard et Nestlé mes agents de sécurité préférés pour les nombreuses conversations que nous avons eues. Bernard, nos cinq minutes de conversation matinale quotidienne en sortie du métro ont égayé mes années de doctorat et ont été des sources d'énergie constante pour moi. Nestlé, nos 5 minutes de conversation en fin de soirée ont été un réconfort de chaque instant. Tes paroles empruntées de sagesse m'ont à bien des égards permis de me décharger d'un poids et de rentrer chez moi légère et sereine. Merci à tous les deux!

Je remercie Nancy, Marie-Michèle, Simona et Caroline, avec lesquelles j'ai eu l'occasion de collaborer au sein de Poly. Merci pour toutes les jobs étudiantes qui m'ont permis non seulement d'arrondir mes fins de mois mais qui m'ont surtout permis de rencontrer des personnes formidables.

Je remercie Marie-Josée qui m'a suivie à travers le programme de marrainage de la Chaire Marianne Maréchal. Merci pour tous les conseils prodigués à chaque étape clé de mon doctorat.

Je remercie tous les étudiants (Hilda, Mohammad, Walid, Moye et tous ceux que j'ai pu oublier) et stagiaires (Alexa, Nesrine, Hanes, Cris, Ana et tous les autres) qui sont passés par le groupe de recherche pour leur sympathie. Grâce à vous, les moments passés dans ce bureau sans fenêtre ont toujours été illuminés. Je remercie plus particulièrement:

Sally, you have been a very good friend to me from day one at the office. I would like to thank you for the good moments that we shared together inside and outside the university. Thank you for your kindness.

Radia, avec qui j'ai passé des heures à discuter de tout et de rien. Je vous souhaite à toutes les deux de commencer à avoir une vie sociale....

Hana, you are without a doubt the weirdest person I ever met and I say it in a good way. You live in your own world and I am glad you let me be part of it.

François, le blagueur du groupe! Tes blagues bien souvent plus que limites ont égayées nos pauses café. Tes petites histoires d'amours nous ont tenues en haleine au fil des semaines. Merci à toutes tes prétendantes qui ont sans le vouloir alimenté nos nombreuses conversations.

Je remercie également les personnes rencontrées via Polytechnique et qui sont devenues de précieux amis :

Merci à Massi, mon frère adoptif. Grâce à toi, je ne me suis jamais sentie seule au Canada

Kenza et Richard, merci pour votre gentillesse et votre amitié.

Merci à Dieudonné pour sa sagesse et tous ses conseils avisés.

Enfin je remercie ma famille, ma famille de sang : mes frères, mon père et ma sœur, cousins et cousines et ma famille de cœur : Dalila, Leila, Mouna, Brahim, Farida, Bruno, Yanis, Marissa, Sofiane, Mehdi pour votre amour et votre soutien. Beaucoup d'entre vous vont faire le déplacement pour ma soutenance et je vous en remercie. Je sais également que ceux qui ne peuvent pas se déplacer penseront très fort à moi.

RÉSUMÉ

L'économie du Canada dépend fortement de la vitalité de son secteur industriel qui est énergivore et émetteur de gaz à effet de serre. Dans un contexte de changement climatique, le Canada se doit de réagir. Cela passe entre autre par le développement des énergies renouvelables. Grâce à son industrie forestière, le Canada a tous les atouts nécessaires pour développer une bioéconomie dynamique.

Le secteur de la foresterie inclut l'industrie des pâtes et papiers, une industrie qui fait face à une crise économique et doit donc se réinventer pour rester compétitive. Dans un tel contexte, le bioraffinage forestier qui consiste à valoriser les principaux constituants du bois pour la production aussi bien de produit de pâtes et papiers conventionnels que de produits chimiques de spécialité apparaît de plus en plus comme une solution offerte à l'industrie papetière pour faire face à la crise. Grâce à ce concept, les papetières canadiennes seront en mesure de diversifier leur production et de regagner en compétitivité.

Toutefois, transformer une usine de pâtes et papiers en une bioraffinerie intégrée est un exercice complexe associé à divers risques et incertitudes (ex., économique, technique, financier, etc). Il est de ce fait important de développer des outils qui permettent d'évaluer ces aspects afin que le concept de bioraffinage forestier devienne une réalité pour les papetières canadiennes.

L'objectif principal de cette thèse est de démontrer la faisabilité technique et économique d'un nouveau concept de bioraffinerie forestière intégrée pour les usines de pâtes et papiers canadiennes qui n'utiliseraient aucune source d'énergie fossile sur site. Les défis à relever sont : (i) le développement d'une approche systématique qui permettrait de sélectionner les procédés de bioraffinage à intégrer, (ii) la proposition d'une méthodologie permettant d'atteindre un degré d'intégration matérielle et énergétique suffisant entre les différentes unités du complexe afin de substituer totalement le combustible.

Pour ce faire, un nouveau concept de bioraffinerie forestière, le concept de bioraffinerie intégrée et verte a été développée. Ce concept repose sur le développement d'un complexe; centré autour d'une usine de pâtes et papiers; parfaitement intégré et bouclé dont l'empreinte écologique est réduite au maximum par l'implantation stratégique de procédés de conversion de la biomasse pour la production de bioproduits variés. Une bioraffinerie intégrée et verte comprend quatre unités : (i) une usine de pâtes et papiers, (ii) une bioraffinerie pour la production d'un bioproduit, (iii) une unité de gazéification de la biomasse pour la production de gaz de synthèse utilisé en remplacement du gaz naturel employé dans le four à chaux de l'usine de pâtes et papiers et (iv) une unité de polygénération pour la production de chaleur, de refroidissement et d'électricité.

Une bioraffinerie intégrée et verte a une balance environnementale positive. Dans un tel complexe, la consommation d'eau fraîche et la production d'effluents sont réduites au maximum. Les émissions de gaz à effet de serre sont également contrôlées et plus important, une bioraffinerie intégrée et verte ne consomme aucune énergie fossile.

Une stratégie d'implantation pour développer durablement une bioraffinerie intégrée et verte a été proposée et consiste en 5 étapes : (i) sélection de l'usine de P&P réceptrice, (ii) sélection de la bioraffinerie, (iii) intégration matérielle et énergétique des différents procédés suivie de (iv) l'implantation d'une unité de gazéification de la biomasse et (v) d'une unité de polygénération.

Une nouvelle méthodologie, basée sur la programmation mathématique, pour l'optimisation matérielle et énégetique de la bioraffinerie intégrée a été proposée. La méthodologie est innovante de part la formulation du problème d'allocation des réseaux d'eau adoptée puisqu'elle prend en compte les spécificités d'une usine de pâtes à papiers telle l'existence de points de transfert thermique direct qui affectent l'efficacité énergétique de l'usine de P&P. La prise en compte de ces particularités du procédé de mise en pâte lors de la définition

du problème d'allocation des réseaux d'eau résulte en la réduction simultanée des consommations d'eau et de vapeur du procédé.

La formulation du problème sous forme de problème mixte à variable entières intégrées est particulièrement intéressante puisqu'il conduit à une multitude de solutions lors de sa résolution. Les solutions obtenues, présentées sous formes de front de Pareto, sont toutes équivalentes d'un point de vue mathématique. C'est l'utilisateur qui intervient et prend la décision finale quant à la solution optimale à considérer pour futures modifications des réseaux d'échangeurs d'eau et de chaleur de la bioraffinerie intégrée. Le choix de la solution se base, aussi bien sur les connaissances du procédé en termes de contraintes, que sur des règles de bases d'ingénierie. Cette étape de sélection de la solution optimale peut également s'effectuer grâce à un outil de prise de décision.

Le concept et la méthodologie d'implantation proposés ont été testés sur des études de cas impliquant la conversion d'une usine de pâte dissoute en bioraffinerie intégrée et verte pour la production de furfural ou d'éthanol.

Les résultats obtenus démontrent que le concept de bioraffinerie intégrée et verte est un nouveau concept qui est techniquement faisable si le degré d'intégration entre l'usine de pâtes et papiers et les autres procédés constituant le complexe est optimal et économiquement rentable si les technologies de conversion de la biomasse vise la synthèse d'un produit chimique de spécialité soit à très haute valeur ajoutée. La méthodologie d'intégration matérielle et énergétique développée, en plus d'être innovante, est robuste, pratique et efficace. En comparaison avec les méthodologies proposées dans la littérature pour l'optimisation simultanée de l'eau et de l'énergie, la nouvelle méthodologie est interactive, car elle se base sur la formulation multi-objectifs du problème conduisant à plusieurs solutions lors de la résolution.

ABSTRACT

Canada's economy depends strongly on the vitality of its industrial sector which is energy intensive and emitter of greenhouse gases. In the context of climate change, Canada must react by developing its renewable energy sector. With its strong forest industry, Canada can play an important role in the development of a world bioeconomy.

The forestry sector includes the pulp and paper industry, an industry facing an important economic crisis during the last years. As a response, the pulp and paper industry needs to reinvent itself in order to remain competitive. In such a context, the forest biorefinery concept which consists in valorizing the main components of wood, for the production of both conventional pulp and paper products and specialty chemicals appears to be one solution for the pulp and paper industry to cope with the crisis. Thanks to this concept, the Canadian pul mills will be able to diversify their production and regain competitiveness.

The main objective of this thesis is then to propose and demonstrate the technical and economic feasibility of a new integrated forest biorefinery concept for Canadian pulp and paper mills targeted toward the development of a fossil fuel free facility. The challenges to be addressed are: (i) the development of systematic approaches to select the biorefinery processes to be implemented; (ii) the development of a mass and energy integration methodology that will allow the establishment of a site with no fossil fuel consumption.

A new forest biorefinery concept, the green integrated forest biorefinery has been developed. This concept is based on the development of a complex, centered around a pulp and paper mill, fully integrated whose ecological footprint is reduced to the minimum through the strategic implementation of biomass conversion processes for the production of various bioproducts. A green integrated forest biorefinery includes 4 units: (i) a pulp and paper mill which is the core of the complex, (ii) a biorefinery for the production of bio-products , (iii) a biomass gasification unit

for production of syngas used to substitute natural gas usage on-site and (iv) a polygeneration unit generating green power and supplying cooling and heating to the integrated facility.

The green integrated forest biorefinery is environmentally friendly. In such a facility, fresh water consumption, effluent production and greenhouse gases emissions are reduced to their minimum. But most importantly, a green integrated forest biorefinery is a fossil fuel free facility.

An implementation strategy to develop a sustainable green integrated forest biorefinery has been proposed and consists of five steps: (i) selection of the receptor pulp mill and (ii) biorefinery plant, (iii) intense material and energy integration of the various processes followed by (iv) the implantation of biomass gasification and (v) a polygeneration units.

A new mathematical-based optimization methodology for simultaneous reduction of water and energy consumption has been developed. The methodology takes into account the interconnection between water and steam consumption in a pulp and paper mill by taking into account the presence of stream mixing point that affects the energy efficiencies and the steam consumption of the overall process.

The formulation as a MILP problem is particularly interesting and differs from what has been reported in the literature for combined mass and energy optimization problem as it gives multiple solutions during the resolution phase in the form of a Pareto front. The user takes the final decision regarding the solution to be further implemented within the process based on its knowledge of the process and practical engineering rules. The decision making process can be facilitated using specific tools.

The concept and implementation methodology proposed have been applied to case studies involving the conversion of a dissolved pulp mill into a green integrated forest biorefinery for the production of furfural and ethanol.

The results show that the concept of green integrated forest biorafinery is an innovative concept that is technically feasible, providing an optimal energy and mass integration between the different constituents of the facility and economically viable if the integrated forest biorefinery is targeted for the production of specialty chemicals. The proposed mass and energy integration methodology is innovative, robust and efficient. In addition, it is interactive since the user plays a key role in the decision making process to select the optimum solution.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VII
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXI
LISTE DES ANNEXES	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Problématique.....	2
1.3 Objectifs	5
1.4 Organisation de la thèse	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITERATURE	7
2.1 L'industrie papetière	7
2.1.1 Les procédés de mises en pâtes	7
2.1.2 Le procédé Kraft.....	7
2.1.3 La consommation en utilité des usines de pâtes et papiers	9
2.1.4 La situation économique de l'industrie des P&P	10
2.2 Le concept de bioraffinerie	12
2.2.1 Les plateformes de bioraffinage	12

2.2.2	Les produits de bioraffinage.....	12
2.2.3	Matières premières	17
2.2.4	Les procédés de bioraffinage.....	18
2.2.5	La bioraffinerie intégrée.....	20
2.2.6	Rétro-installation du bioraffinage forestier	23
2.3	Les techniques d'intégration de procédés	25
2.3.1	Intégration énergétique.....	25
2.3.2	Intégration matière	31
2.3.3	Intégration combinée énergie-matière.....	34
2.4	Synthèse de la revue de la littérature.....	38
2.4.1	Lacunes dans l'ensemble des connaissances.....	38
2.4.2	Hypothèses	39
CHAPITRE 3	APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE	41
CHAPITRE 4	SYNTHÈSE	43
4.1	Concept de bioraffinerie intégrée et verte	45
4.2	Stratégie de développement d'une bioraffinerie intégrée et verte.....	47
4.2.1	Phase I : Sélection de l'usine de P&P hôte	48
4.2.2	Phase II : Sélection de la combinaison procédé-produit	48
4.2.3	Phase III : Intégration matière et énergie	49
4.2.4	Phase IV : Implantation d'une unité de gazéification de la biomasse.....	49
4.2.5	Phase V : Implantation d'une unité de polygénération	49
4.3	Méthodologie d'intégration matière et énergie	49
4.3.1	Problème d'allocation des réseaux d'eau	54

4.3.2	Problème d'intégration énergétique	60
4.4	Étude de cas.....	64
4.4.1	L'usine de pâtes et papiers réceptrice	65
4.4.2	Bioraffinerie intégrée pour la production de furfural ou d'éthanol.....	67
4.4.3	Implantation d'un gazéificateur de biomasse.....	69
4.4.4	Polygénération et applications potentielles	71
4.5	Faisabilité techno-économique.....	72
4.5.1	Intégration matière et énergie.....	72
4.5.2	Analyse économique	76
4.5.3	Analyse de sensibilité.....	82
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	84
5.1	Faisabilité du concept proposé	84
5.2	Faisabilité technique.....	84
5.3	Faisabilité économique.....	85
5.4	Aspect environnemental	86
5.5	Lignes directrices de développement	86
5.5.1	Vision	86
5.5.2	Étude de faisabilité	87
5.5.3	Implantation par étapes	87
CHAPITRE 6	CONCLUSION	88
6.1	Contributions à l'ensemble des connaissances.....	88
6.1.1	Nouveau concept de bioraffinerie intégrée	88
6.1.2	Méthodologie d'optimisation combinée de l'eau et de l'énergie.....	89

6.1.3 Outil stratégique de développement et d'aide à la prise de décision pour le développement d'une bioraffinerie intégrée	89
6.2 Recommandations pour travaux futurs	90
BIBLIOGRAPHIE	91

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2-1-COMPOSITION DE LA BIOMASSE EN POURCENTAGE [26]	18
TABLEAU 2-2-POTENTIEL D'ÉCONOMIE D'ÉNERGIE OBTENU AVEC UNE ANALYSE PINCH [50]	28
TABLEAU 4-1- EXEMPLE DE RÉSULTATS OBTENUS AVEC LA MÉTHODOLOGIE D'OPTIMISATION PROPOSÉE	74
TABLEAU 4-2- RÉSUMÉ DES RÉSULTATS DES DIFFÉRENTS SCÉNARIOS D'IMPLANTATION DU GAZÉIFICATEUR DE BIOMASSE [100]	76

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1- SCHÉMA SIMPLIFIÉ DU PROCÉDÉ KRAFT D'APRÈS [13].....	8
FIGURE 2-2- CONSOMMATION MOYENNE D'EAU DES USINES DE P&P [17]	9
FIGURE 2-3- CONSOMMATION MOYENNE DE VAPEUR DES USINES DE P&P [18]	10
FIGURE 2-4- ÉVOLUTION DE LA PRODUCTION DE PÂTE ENTRE 2000 ET 2012 [19] ...	11
FIGURE 2-5-PROJECTION DE L'ÉVOLUTION DU MARCHÉ MONDIAL DU BIOÉTHANOL [23]	13
FIGURE 2-6- ILLUSTRATION DE LA VALEUR MARCHANDE DES PRODUITS BIOBASÉS À PARTIR DE SUCRE EN FONCTION DE L'APPLICATION ET DE LA TAILLE DU MARCHÉ [24]	15
FIGURE 2-7 ILLUSTRATION DE LA VALEUR MARCHANDE DES PRODUITS BIOBASÉS À PARTIR DE LIGNINE EN FONCTION DE L'APPLICATION ET DE LA TAILLE DU MARCHÉ [24]	16
FIGURE 2-8- RELATION ENTRE TAILLE DU MARCHÉ VS. PRIX [25]	17
FIGURE 2-9-RÉPARTITION DES RESSOURCES DANS UN COMPLEXE DE BIORAFFINERIE INTÉGRÉE	21
FIGURE 2-10- TRANSFORMATION D'UNE USINE KRAFT EN BIORAFFINERIE INTÉGRÉE [33].....	22
FIGURE 2-11- DIAGRAMME DES COURBES COMPOSITES [46]	26
FIGURE 2-12- DIAGRAMME REPRÉSENTANT LA GRANDE COURBE COMPOSITE[46]	27
WANG ET SMITH, 1994 [61] ONT ÉTÉ LES PREMIERS AUTEURS À INTRODUIRE LE CONCEPT DE LIMITATION DE PROFIL DES EAUX EN INCLUANT LA CONCENTRATION EN CONTAMINANTS ET LES CONTRAINTES DU PROCÉDÉ POUR LA SYNTHÈSE D'UN RESEAU D'EAU (FIGURE 2-13).....	31
FIGURE 2-14- DIAGRAMME DU PINCEMENT HYDRAULIQUE [61]	32
FIGURE 2-15- DIAGRAMME DES COURBES COMPOSITES [45]	33
FIGURE 2-16- INTERACTION EAU-ÉNERGIE AU SEIN D'UN PROCÉDÉ [81].....	35

FIGURE 2-17-STRATÉGIE D'OPTIMISATION EAU-ÉNERGIE [85]	36
FIGURE 3-1-APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE	42
FIGURE 4-1- ORGANISATION DES ARTICLES	44
FIGURE 4-2- CONCEPT DE BIORAFFINERIE INTÉGRÉE ET VERTE [100]	47
FIGURE 4-3- STRATÉGIE DE DÉVELOPPEMENT D'UNE BIORAFFINERIE INTÉGRÉE ET VERTE [100]	48
FIGURE 4-4- EXEMPLE DE POINT DE TRANSFERT DE CHALEUR DIRECT [81].....	50
FIGURE 4-5- EFFET DE LA VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DES COURANTS SUR LA CONSOMMATION DE VAPEUR [1]	52
FIGURE 4-6- MÉTHODOLOGIE D'OPTIMISATION COMBINÉE EAU ET ÉNERGIE [81]	53
FIGURE 4-7-SUPERSTRUCTURE GÉNÉRALE D'UN RÉSEAU D'EAU [1]	56
FIGURE 4-8- FRONT DE PARETO REPRÉSENTANT L'ENSEMBLE DES SOLUTIONS DU PROBLÈME.....	59
FIGURE 4-9- SUPERSTRUCTURE D'UN RÉSEAU D'ÉCHANGEUR DE CHALEUR [54]...	61
FIGURE 4-10-DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT DE L'USINE DE P&P [100].....	65
FIGURE 4-11- PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE DANS LE CONTEXTE DE LA BIORAFFINERIE INTÉGRÉE ET VERTE [100]	71
FIGURE 4-12- REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE UNITÉ DE POLYGÉNÉRATION [100]	72
FIGURE 4-13- EXEMPLE DE SOLUTIONS OBTENUES POUR LE PROBLÈME D'ALLOCATION DES RÉSEAUX D'EAU [1].....	74
FIGURE 4-14- CONFIGURATIONS CONSIDÉRÉES POUR L'ÉVALUATION TECHNO- ÉCONOMIQUE	77
FIGURE 4-15- REPRÉSENTATION DU DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT CAS E1 ET F1 .	78
FIGURE 4-16- REPRÉSENTATION DU DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT CAS E2 ET F2 .	78
FIGURE 4-17- REPRÉSENTATION DU DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT CAS E3 ET F3 .	79
FIGURE 4-18- REPRÉSENTATION DU COÛT EN CAPITAL POUR CHAQUE CONFIGURATION DE BIORAFFINERIE INTÉGRÉE	80
FIGURE 4-19- REPRÉSENTATION DES REVENUS ESPÉRÉS POUR CHAQUE CONFIGURATION DE BIORAFFINERIE INTÉGRÉE	81

FIGURE 4-20- REPRÉSENTATION DU TAUX DE RENDEMENT INTERNE POUR CHAQUE CONFIGURATION DE BIORAFFINERIE INTÉGRÉE	82
FIGURE 4-21- REPRÉSENTATION DE L'INFLUENCE DE CERTAINS PARAMÈTRES SUR LE TAUX DE RENDEMENT INTERNE.....	83

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AIE	Agence Internationale de l'Énergie
P&P	Pâtes et papiers
GES	Gaz à effet de serre
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
CCNUCC	Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques
IP	L'intégration de procédé
PIB	Produit intérieur brut
CCC	Courbe composite chaude
CCF	Courbe composite froide
GCC	Grande courbe composite
ΔT_{min}	Différence de température minimale
LP	Linear programming
NLP	Non-linear programming
MILP	Mixed integer linear programming
MINLP	Mixed integer non-linear programming
HEN	Heat exchanger network
WAN	Water allocation network
WAHEN	Water allocation and heat exchanger networks
CEWO	Combined energy and water optimization
TRI	Taux de rendement interne

TRAM	Taux de rendement acceptable minimal
GAMS	General algebraic modelling systems
COUENNE	Convex over and under envelopes for nonlinear estimation
TOPSIS	Technique for order of preference by similarity to ideal solution

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A- ARTICLE 1: OPTIMIZATION OF WATER AND ENERGY CONSUMPTION IN AN INTEGRATED FOREST BIOREFINERY	98
ANNEXE B- ARTICLE 2: THE GREEN INTEGRATED FOREST BIOREFINERY: AN INNOVATIVE CONCEPT FOR THE PULP AND PAPERS MILLS	104

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

L'économie du Canada dépend fortement de la vitalité de son secteur industriel. Le Canada produit et exporte du gaz naturel, des produits forestiers ou encore des pâtes et papiers. Ces industries qui contribuent à la santé économique du pays sont toutefois énergivores. En 2008, le secteur industriel ne représentait pas moins de 47% de la consommation énergétique totale du pays. Le secteur manufacturier étant particulièrement énergivore avec 67% de la consommation totale dont 14% directement imputable à l'industrie des pâtes et papiers [2].

Réduire sa facture énergétique est de ce fait une des priorités du Canada; et ce particulièrement dans un contexte de changement climatique. Les émissions de gaz à effet de serre (GES) du Canada sont parmi les plus importantes des pays de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE). Elles représentaient 1.8% du total en 2010 [3]. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) a indiqué une augmentation de 14.4% des émissions mondiales de CO₂ issues de la combustion d'énergie fossile en 2012 par rapport à 2011.

Conscient des dangers que représentent les changements climatiques et des défis liés à la réduction de sa consommation énergétique, le Canada a souscrit à la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) et a par la suite signé l'Accord de Copenhague en décembre 2009. Le Canada s'engage à réduire ses émissions de GES à 17% par rapport aux niveaux de 2005 d'ici 2020. Une telle réduction représente un défi de taille pour un pays qui produit 65% de son électricité à partir de sources hydroélectriques et renouvelables non émettrices. Pour atteindre son objectif, le Canada a par conséquent opté pour une approche sectorielle en matière de réduction de la consommation énergétique [4]. Parmi les options à considérer, on note le remplacement des énergies fossiles par des énergies renouvelables.

De part sa richesse naturelle, le Canada grâce à son industrie forestière et à son agriculture sera amener à jouer un rôle important dans le marché énergétique du futur en pariant sur le développement d'une bioéconomie dynamique et bien ancrée dans le paysage industriel mondial. Le Canada regroupe pas moins de 10% des forêts de la planète représentant un total de 229 millions d'hectares (ha) [2]. L'industrie forestière occupe une place importante dans l'économie du pays. En 2007, le chiffre d'affaire en exportations totales des produits forestiers atteignait les 68,4 milliards de dollars dont 33.5 milliards de dollars pour les pâtes et papiers (P&P), ce qui représente 1.2% du produit intérieur brut du pays. 274 000 emplois directs sont générés par cette industrie [5]. L'industrie forestière inclut les secteurs des produits de bois massif, les exploitations et services forestiers ainsi que les produits de P&P. Toutefois, depuis plusieurs années, l'industrie des P&P subit une crise économique intense affectant sa position compétitive sur un marché par définition déjà très concurrentiel : entre 2007 et 2012, la contribution de l'industrie des pâtes et papiers au produit intérieur brut (PIB) est passée de 5.8 milliards \$ à 3,6 milliards \$ [6]. Pour tenter d'y remédier, la plupart des compagnies papetières adoptent des stratégies de survie dans le but de consolider leurs actifs tout en réduisant leurs coûts d'opérations [7]. Dans un tel contexte, le bioraffinage forestier qui consiste à valoriser les principaux composés chimiques issus du bois (cellulose, hémicellulose, lignine et matières extractibles) pour la production de produits à haute valeur ajoutée (tels que les produits chimiques de spécialité) apparaît de plus en plus comme une solution offerte à l'industrie papetière non seulement pour faire face à la crise mais également pour contribuer au développement d'une bioéconomie.

1.2 Problématique

Après plus de dix ans de recherche accrue dans le domaine du bioraffinage forestier intégré, les projets de constructions d'usines à échelle commerciale tardent à se concrétiser. La plus grande usine à échelle commerciale de production de bioéthanol à partir de biomasse a vu le jour dans la ville de Crescentino, dans le nord-est de l'Italie en 2013. Le projet de construction est né d'un partenariat entre les compagnies Chemtex, TPG Capital et Novozymes et produit 75

millions de litres de biocarburant à partir de paille et de canne de Provence. Deux autres usines basées sur la même technologie sont annoncées au Brésil et aux États-Unis. Aux États-Unis, les compagnies Poet, Abengoa et Mascoma ont toutes annoncées la construction prochaine d'usines à échelle commerciale pour la production de bioéthanol; ces trois usines pourront en produire plus de 20 millions de gallons par année. Au Canada, un projet notable est celui initié par Enerkem et GreenField Ethanol pour la construction de la première usine commerciale d'éthanol cellulosique au Québec, qui en produira 38 millions de litre par année à partir de matières résiduelles urbaines [8].

La transition entre recherche et construction d'usine a été plutôt lente et s'explique par de nombreux facteurs. L'investissement en capital requis pour la construction d'une bioraffinerie est élevé et les risques associés importants. Les défis reliés à la chaîne d'approvisionnement sont multiples. Le manque de législation entourant le développement et l'utilisation de technologies propres est un frein à l'engouement des fournisseurs et consommateurs. Les verrous technologiques sont également nombreux et ont un impact sur les coûts de production. Une alternative possible au développement de bioraffinerie et l'implantation de bioraffinerie intégrée à des infrastructures existantes telles que les usines de P&P.

Le concept de bioraffinerie intégrée à une usine de P&P est particulièrement attrayant dans le contexte canadien. Le Canada est en effet le second producteur mondial de P&P derrière les États-Unis et le premier exportateur mondial. On ne dénombre pas moins de 130 papetières réparties dans toutes les provinces du pays, excepté sur l'île du Prince-Édouard [9], et environ 520 usines au sein d'industries qui y sont associées. Grâce à ce concept, les papetières canadiennes seront en mesure de diversifier leur production et de regagner en compétitivité. Transformer une usine de P&P en une bioraffinerie intégrée est cependant un exercice complexe associé à divers risques et incertitudes (ex., économique, technique, financier, etc.).

Il existe toutefois des exemples de bioraffinerie intégrée à des usines de P&P qui sont concluant. L'usine de Domsjö situé en Suède produit du biéthanol, de la pâte dissoute, de la lignine, de l'acide carbonique et du biogaz à partir de bois [10]. L'usine de Borregaard en

Norvège est une bioraffinerie intégrée produisant de la pâte dissoute, des lignosulfonates, du bioéthanol, de la vanilline, de l'éthylvaniline, des diphénols et des produits chimiques [11]. Au Canada, on note l'exemple de Tembec à Témiscamingue qui fabrique de la pâte soluble, des résines phénoliques, des lignosulfonates et de l'éthanol [12].

Ces exemples prouvent que le modèle de bioraffinerie intégrée est un modèle faisable et économiquement rentable s'il est développé d'une manière durable. Il est de ce fait important de développer des outils qui permettent d'évaluer les aspects techniques, économiques, financiers et environnementaux afin que le concept de bioraffinage forestière devienne une réalité pour les papetières canadiennes.

Toute la problématique réside dans le développement d'une approche systématique qui permette à la fois :

- de sélectionner la configuration optimale en termes de matière première/procédé/produit pour une usine donnée,
- de guider l'usine lors de la phase d'implantation de la technologie sélectionnée afin de garantir une complète intégration de la matière et de l'énergie entre les deux entités,
- de planifier stratégiquement les investissements à mettre en place sur le long terme, qui sont dictés par le compromis entre profits, investissement et bénéfices environnementaux tout en tenant compte des nombreuses incertitudes (ex., prix, marché, technologies, politiques gouvernementales, etc.)

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse de doctorat visent à répondre à ce manque par le développement d'un nouveau concept de bioraffinerie intégrée et d'une méthodologie pour le développer.

1.3 Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est de proposer un nouveau concept de bioraffinerie intégrée centré sur le développement d'un complexe n'utilisant aucune source de combustible fossile sur site et de démontrer sa faisabilité technique et économique pour les usines de P&P canadiennes. Les objectifs spécifiques à considérer pour atteindre l'objectif principal sont:

- Développer une approche systématique pour la sélection des procédés de bioraffinage à intégrer dans les usines réceptrices;
- Proposer une méthodologie permettant d'atteindre un degré d'intégration matérielle et énergétique suffisant entre les différentes unités du complexe afin de substituer totalement le combustible fossile utilisé sur site;
- Démontrer la viabilité économique du concept proposé pour les usines de P&P existantes.

1.4 Organisation de la thèse

Ce mémoire de thèse est composé de six chapitres et est supporté par 4 articles dont 2 déjà publiés présentés en annexe. Après une brève introduction dans le chapitre 1, le chapitre 2 est consacré à la revue de la littérature. L'approche méthodologique est décrite dans le chapitre 3. Le chapitre 4 résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de recherche. Ce chapitre est suivi d'une discussion générale et d'une conclusion. Les contributions scientifiques ainsi que les recommandations pour les travaux futurs y sont clairement énoncés.

Le premier article présente le concept de la bioraffinerie intégrée et verte ainsi que la stratégie proposée pour son développement dans les usines de P&P canadiennes. Les articles 2 et 3 sont centrés sur l'approche méthodologique liée à l'optimisation matérielle et énergétique

nécessaire pour assurer une intégration optimale entre l'usine de P&P et les technologies de bioraffinage. Le quatrième article présente les résultats de l'évaluation économique des deux études de cas considérées dans ces travaux de recherche.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 L'industrie papetière

Le papier et ses dérivés jouent un rôle important dans la vie quotidienne. Que ce soit pour transmettre de l'information, pour écrire, ou à des fins d'emballage, le papier est constamment utilisé [13] : c'est un produit dit de commodité.

2.1.1 Les procédés de mises en pâtes

Industriellement, la réduction en pâte peut se faire de manière mécanique, chimique ou semi-chimique. En Amérique du Nord, les méthodes chimiques qui représentent environ 70% de la production sont les plus utilisées [13]. Dans les procédés mécaniques, le bois est réduit en masse fibreuse au moyen d'énergie mécanique tandis que dans les procédés chimiques, c'est l'action combinée des produits chimiques et de la chaleur qui permet la réduction en pâte. Lorsque la réduction en pâte se fait en combinant énergie mécanique et produit chimique, le procédé hybride résultant est défini comme étant un procédé semi-chimique [13].

2.1.2 Le procédé Kraft

Le procédé Kraft est le procédé de mise en pâte chimique le plus couramment utilisé sur le continent nord-américain : Il représente 90% de la production. Dans ce procédé, connu également sous le nom de procédé sulfate; les fibres du bois sont séparées de la lignine par dissolution dans une solution chimique de cuisson (liqueur blanche) formée d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S). L'étape de cuisson se fait à haute température et pression [13-15]. La Figure 2-1 est une représentation schématique du procédé Kraft. Une des caractéristiques importantes de ce procédé de mise en pâte est l'incorporation d'un circuit de récupération et de régénération des produits chimiques.

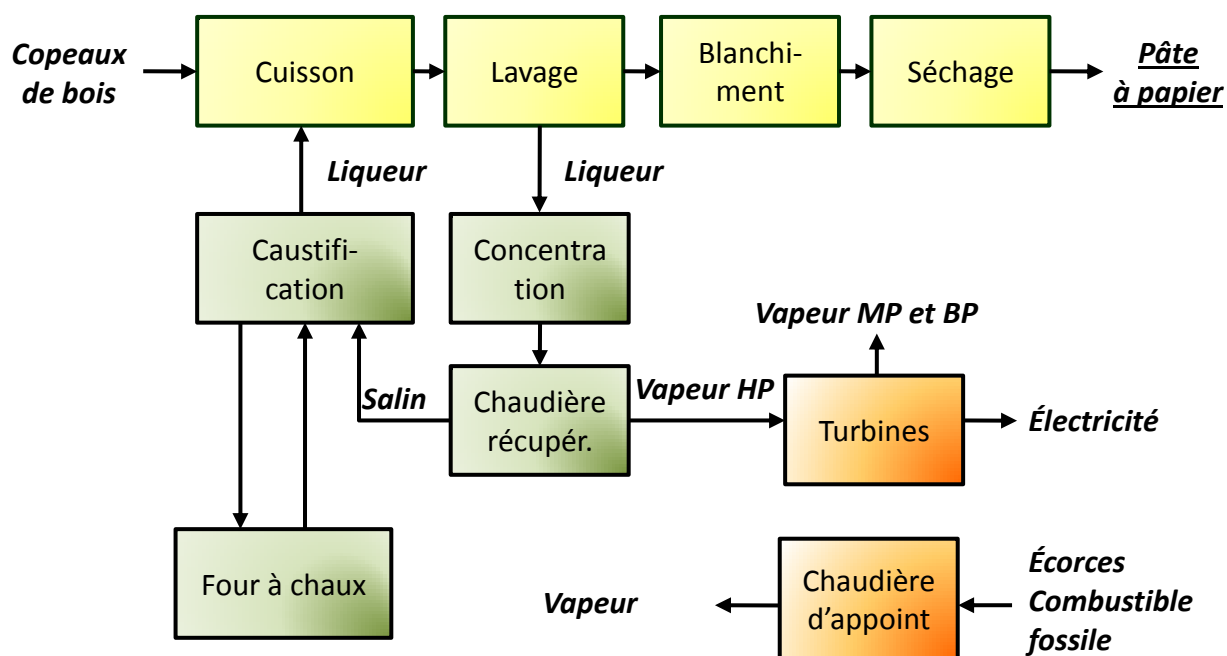


Figure 2-1- Schéma simplifié du procédé Kraft d'après [13]

Le circuit de récupération des produits chimiques consiste en la combustion de liqueur noire résiduelle contenant les produits de réaction de la solubilisation de la lignine dans une chaudière de récupération. Lors de cette combustion, un salin inorganique composé de carbonate de soude (Na_2CO_3) et de sulfure de sodium est formé. Ce salin est par la suite dissout pour former une liqueur verte qui est caustifiée à la chaux vive (CaO) pour convertir le Na_2CO_3 en NaOH et ainsi régénérer la liqueur blanche initiale utilisée pour la phase de cuisson [13-15]. Le procédé Kraft est de ce fait un des procédés de mise en pâte ayant le moins d'impacts sur l'environnement. En plus de la production de papier très résistant, ce procédé de mise en pâte permet la récupération des constituants du bois autres que la cellulose utilisée comme source d'énergie ainsi que le recyclage des produits chimiques utilisés lors de la fabrication de la pâte.

2.1.3 La consommation en utilité des usines de pâtes et papiers

De grandes quantités d'eau et d'énergie sont nécessaires pour la production de pâte. L'eau est utilisée à chaque étape du procédé de mise en pâte, que ce soit pour le traitement ou le lavage. L'eau peut être utilisée comme agent de dilution ou de transport. L'eau est un excellent agent de transfert thermique utilisé entre autre pour le refroidissement dans les échangeurs de chaleur. En 2005, le secteur des P&P représentait 45% de la consommation totale en eau du secteur de la fabrication [16]. Une fois utilisée, l'eau ressort du procédé de mise en pâte sous formes d'effluents liquides. La consommation moyenne d'eau pour une usine construite dans les années 60 est de 78 et m³/ADT d'eau tel que illustré Figure 2-2..

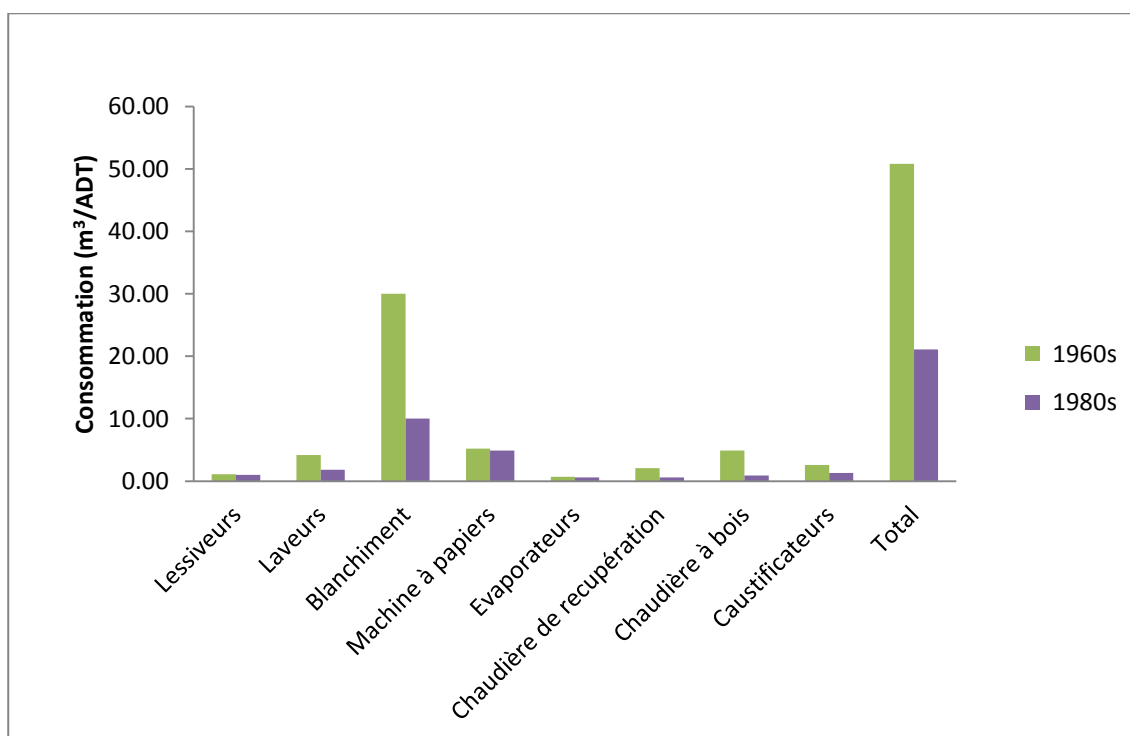


Figure 2-2- Consommation moyenne d'eau des usines de P&P [17]

Depuis déjà de nombreuses années, l'industrie des P&P a entrepris de réduire sa facture énergétique. Une usine consomme environ 19 GJ/ODT de vapeur (Cf. Figure 2-3). A l'heure actuelle 60% de l'énergie consommée dans une usine provient de la biomasse. Le pourcentage d'eau recirculée est également plus important qu'auparavant.

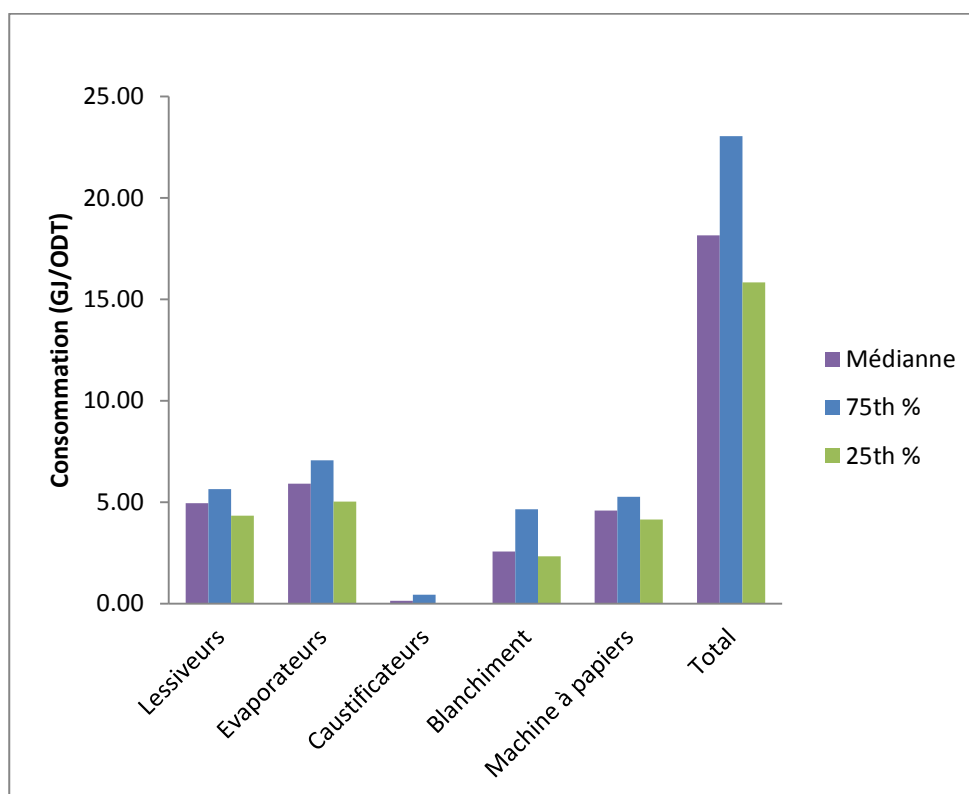


Figure 2-3- Consommation moyenne de vapeur des usines de P&P [18]

2.1.4 La situation économique de l'industrie des P&P

L'industrie des P&P est dans une impasse économique depuis quelques années. De nombreux facteurs tels que la perte de valeur des produits à base de papier, les nouvelles contraintes de marché (avec l'émergence de nouveaux pays producteurs), l'augmentation de la facture énergétique, ou encore l'envolée du dollar canadien ont affecté la santé financière de

l'industrie papetière. Entre 2007 et 2012, la contribution de l'industrie au PIB est passée de 5.8 milliards \$ à 3,6 milliards \$ [6].

Pour tenter d'y remédier, la plupart des compagnies papetières adoptent des stratégies de survie (réduction de production, fermeture d'usines, mise à pied de personnel, etc) dans le but de consolider leurs actifs tout en réduisant leurs coûts d'opérations [7]. On note par exemple une chute importante de la production canadienne de pâte et papiers entre 2000 et 2012 tels qu'illustré Figure 2-4.

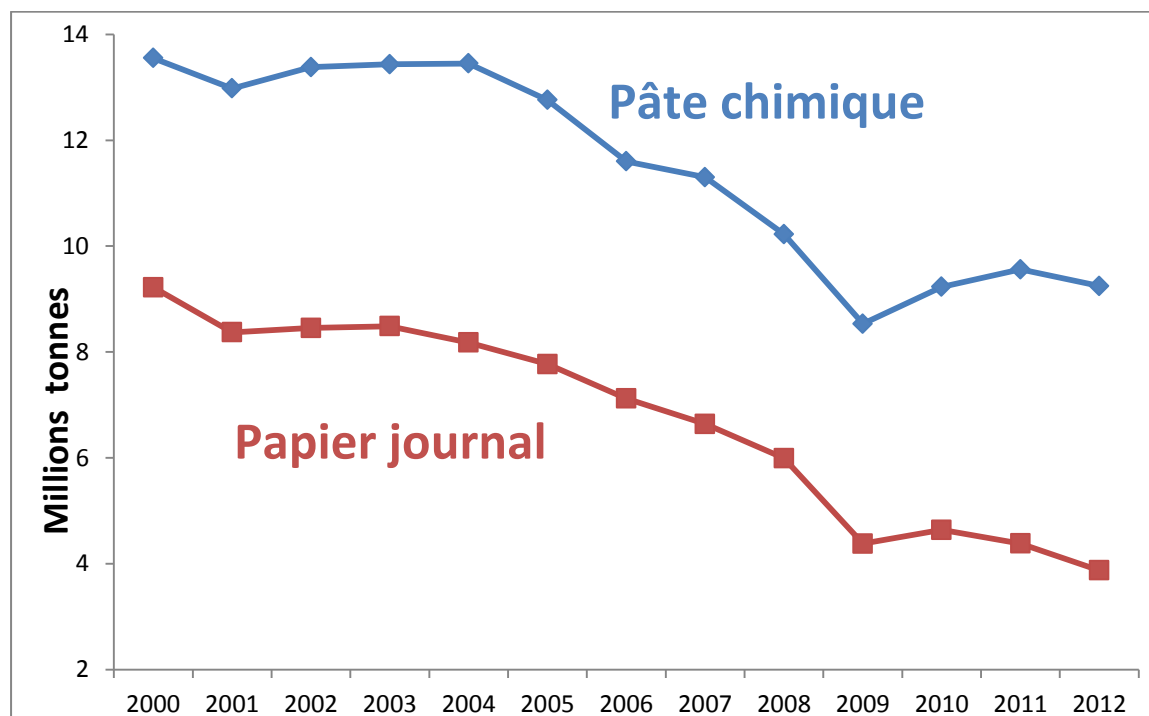


Figure 2-4- Évolution de la production de pâte entre 2000 et 2012 [19]

Ces mesures, bien qu'efficaces sur le court terme, ne peuvent se substituer à un changement stratégique de l'industrie. Le développement du concept de bioraffinerie est une des alternatives envisagées pour transformer fondamentalement l'industrie.

2.2 Le concept de bioraffinerie

Selon le département de l'énergie des États-Unis (United States Department of Energy, DOE), le bioraffinage est défini comme étant un concept global permettant au moyen de procédés spécifiques la conversion de la biomasse en de nombreux produits à haute valeur ajoutée. On note une certaine analogie entre le raffinage du pétrole, qui convertit le pétrole brut en carburant et en produits dérivés variés, et le bioraffinage, qui peut donner des produits similaires mais à partir de la biomasse. Cette dernière peut-être fractionnée, purifiée et transformée en différents produits aux usages divers [20]. Le concept de bioraffinage se décline sous plusieurs formes selon le type de matière première utilisée, de procédé employé et de produit fabriqué. L'IEA a récemment présenté une classification qui semble faire consensus en se basant sur quatre principaux éléments qui caractérisent une bioraffinerie : la plateforme, le produit, la matière première et le procédé utilisés [21].

2.2.1 Les plateformes de bioraffinage

Les plateformes sont définies comme étant les intermédiaires entre la matière première et le produit désiré. Différents procédés peuvent être utilisés pour conduire à une même plateforme. Il y a six importantes plateformes répertoriées, celles reposant sur les gaz (biogaz ou gaz de synthèse), l'hydrogène, les sucres (C5 ou C6), la lignine ou la pyrolyse [21]. Les trois plateformes ayant fait l'objet de plus de recherches étant celles du gaz de synthèse, des sucres et de la lignine.

2.2.2 Les produits de bioraffinage

La bioraffinerie forestière offre un large éventail de produits potentiellement attractifs, allant des biocarburants aux produits chimiques organiques de spécialité. Cherubini et al., [10] classifient les produits de bioraffinage en deux catégories : les produits énergétiques et les produits non énergétiques. En plus de l'électricité et de la chaleur, les produits énergétiques incluent les biocarburants tels que le bioéthanol, le biodiesel ou le biométhane. Parmi les

biocarburants les plus produits on peut citer l'éthanol dérivé du maïs suivi de l'éthanol dérivé des hémicelluloses dans les usines de pâte sulfite et du biodiesel provenant d'huiles végétales ou de graisses animales[21].

Les produits non énergétiques incluent les composés chimiques et produits intermédiaires (ex., produits chimiques de spécialités, les aromatiques, les acides aminés, les acides lactiques, succinique, levulinique, itaconique, les phénols, etc.), les résines et polymères, ou encore les biomatériaux [21, 22].

Fortement encouragé par les politiques gouvernementales, les premières études sur le bioraffinage portaient essentiellement sur la production de bioéthanol comme alternative au combustible fossile. En 2020, on estime que la production mondiale d'éthanol atteindra les 155 milliards de litres (Cf. Figure 2-5).

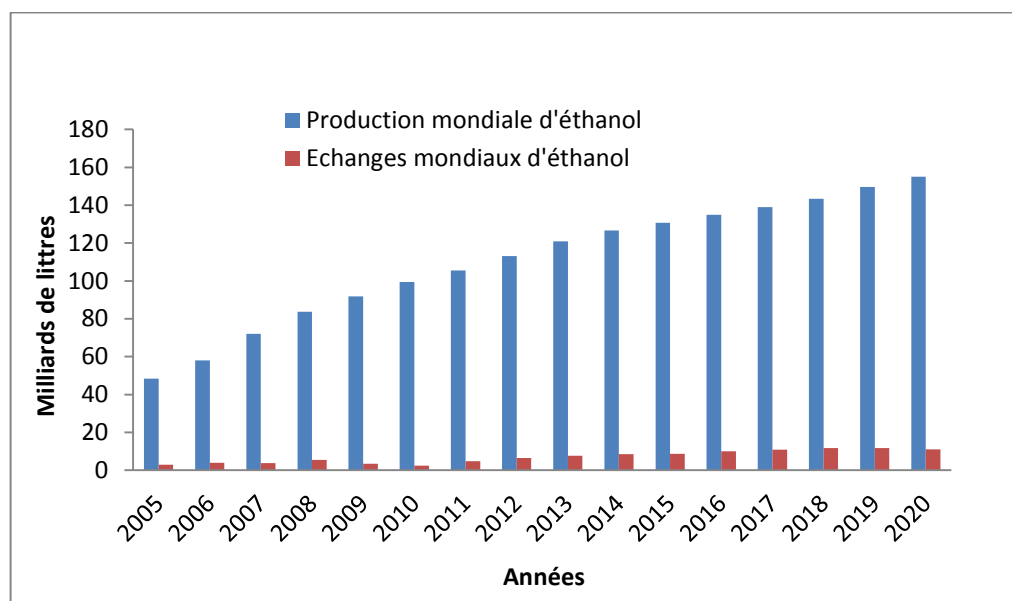


Figure 2-5-Projection de l'évolution du marché mondial du bioéthanol [23]

Bien que l'intérêt pour la production de biocarburants soit toujours présent, l'avenir du bioraffinage forestier passe par le développement d'un portefeuille de produits plus diversifié,

incluant aussi bien des produits de commodités, que des produits de spécialité. Face à la multitude de produits existants, le choix d'un ou plusieurs biobasés à fabriquer peut s'avérer une tâche difficile. Plusieurs éléments doivent être pris en compte en considérant des critères techniques, économiques et environnementaux tels que :

- la matière première utilisée;
- la taille du marché;
- la maturité de la technologie;
- les applications potentielles.

Il est par exemple essentiel de déterminer si le produit biobasé envisagé peut-être produit à partir d'une matière première carbonnée tel que le gaz naturel. Cette information est importante pour déterminer la viabilité économique du produit biobasé. Les prix du gaz naturel étant très bas à l'heure actuelle, il ne serait pas rentable de produire une version biobasé d'un produit pouvant être obtenu à partir du gaz naturel. De même, il est nécessaire de faire un choix entre sucre (hemicelluloses et celluloses) versus lignine comme matière première pour le biobasé.

La technologie permettant de produire le biobasé doit avoir atteint un niveau de développement suffisant pour assurer la viabilité économique. Des paramètres tels que le rendement, la consommation énergétique, le potentiel d'intégration avec un autre procédé sont pris en compte pour évaluer les technologies existantes. Un procédé de conversion biochimique va nécessiter l'utilisation de micro-organismes ou enzymes pour modifier la structure de la matière première. La production de ces micro-organismes sur site plutôt que l'achat va entraîner une difficulté et un coût supplémentaire qu'il est important de considérer.

Les applications potentielles sont déterminantes dans la sélection d'un produit. Il est en effet important de déterminer si le biobasé va être utilisé tel quel, servir de matière première pour la production d'un autre composé chimique, va substituer un composé produit à base d'une matière

d'origine fossile. Plus un produit a d'applications, plus il devient intéressant. Un biobasé pouvant substituer ou être mélangé à un composé carbonné est intéressant d'un point de vue environnemental. Certaines compagnies pourraient en effet être intéressées par l'aspect vert » si tant est que d'un point de vue économique ce soit rentable. Les Figure 2-6 et Figure 2-7 illustrent la valeur marchande des produits biobasés à partir de la lignine ou des sucres en fonction de la taille du marché et de l'application potentielle.

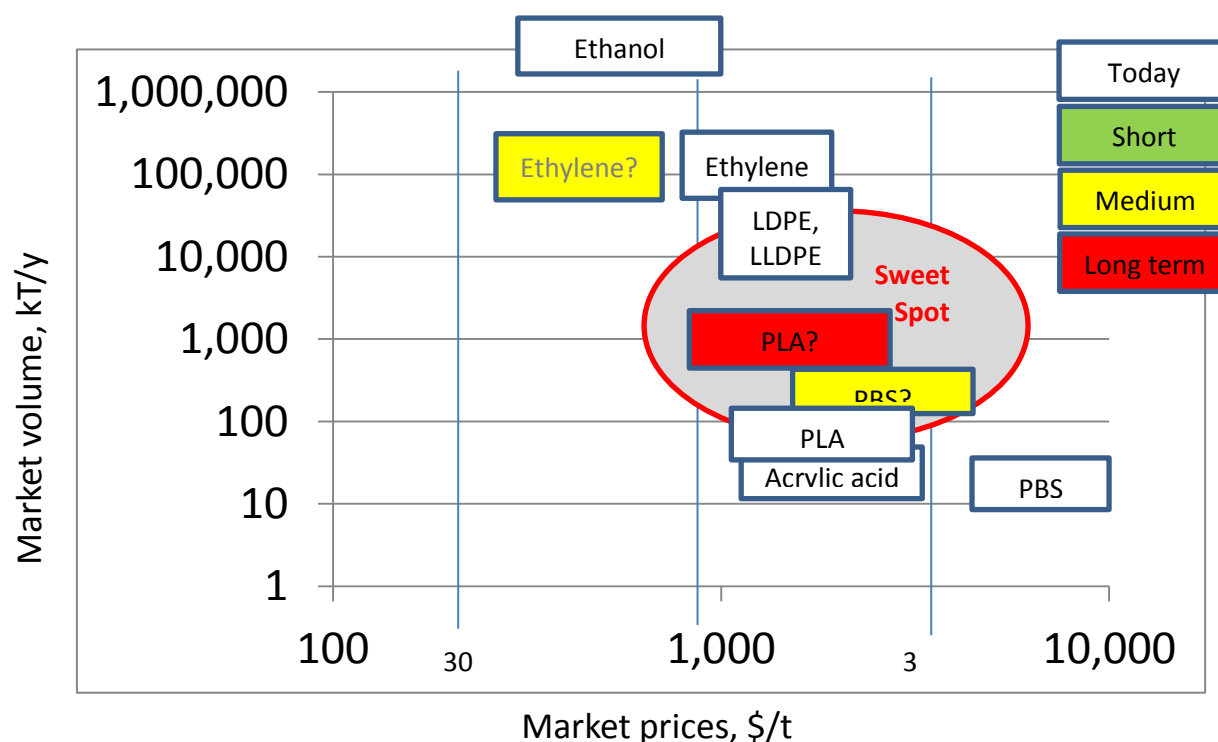


Figure 2-6- Illustration de la valeur marchande des produits biobasés à partir de sucre en fonction de l'application et de la taille du marché [24]

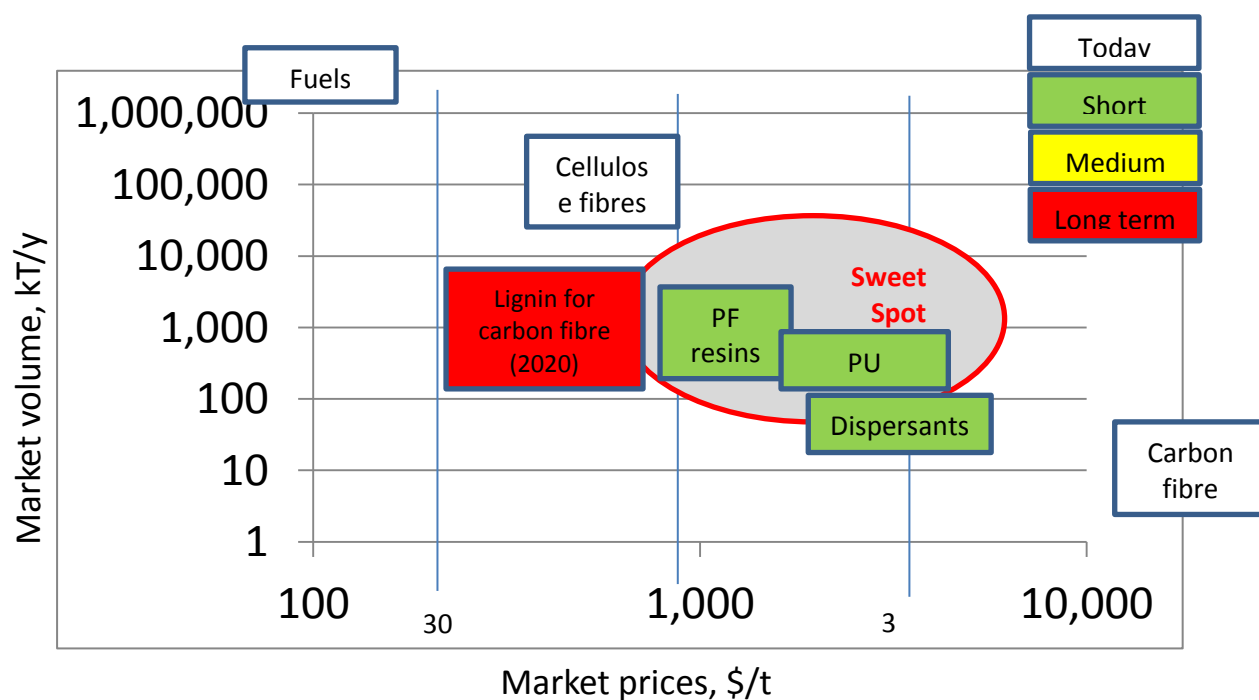


Figure 2-7 Illustration de la valeur marchande des produits biobasés à partir de lignine en fonction de l'application et de la taille du marché [24]

La taille du marché ciblé et le risque associé sont également des facteurs déterminant dans la sélection d'un biobasé. Les produits de commodité tels que l'éthanol se caractérisent par des gros volumes de production pour un prix de vente relativement faible tandis que les produits de spécialité se caractérisent par des petits de volumes de production mais ont une forte valeur ajoutée. D'un point de vue stratégique, il est plus intéressant de cibler des marchés de niches, tels que le secteur pharmaceutique ou cosmétiques. Ceci est notamment illustré par la Figure 2-8.

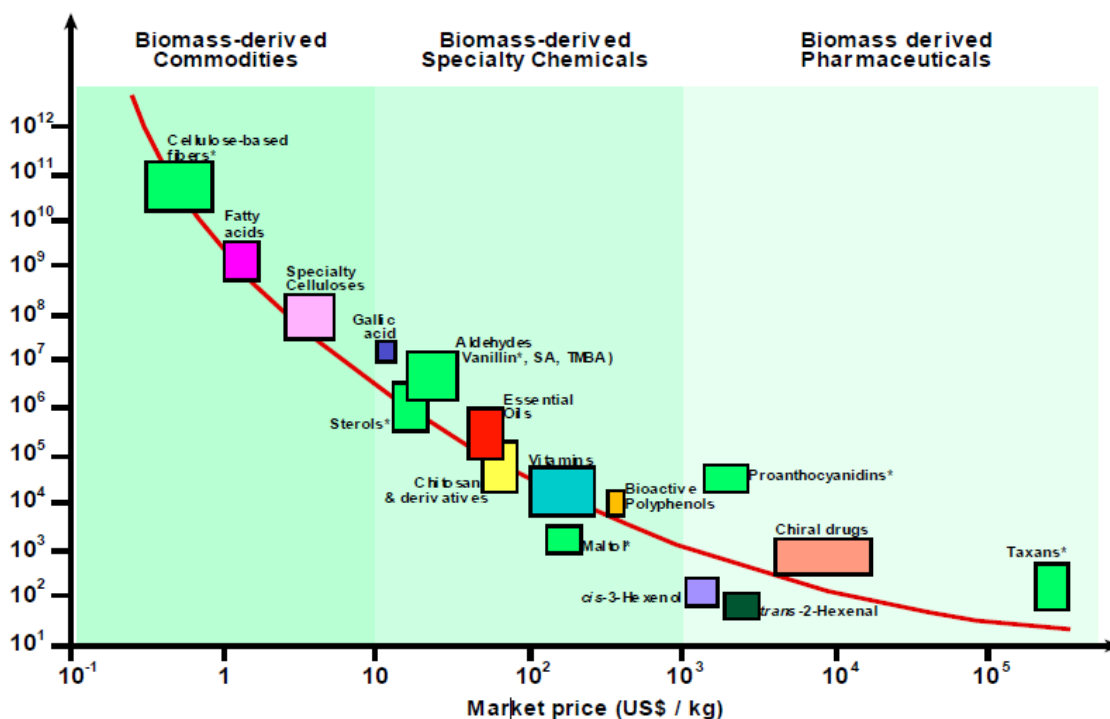


Figure 2-8- Relation entre taille du marché vs. prix [25]

2.2.3 Matières premières

Différents types de matière première peuvent être utilisés dans une bioraffinerie, que ce soit des cultures dédiées ou des résidus. On appelle bioraffinage de première génération les procédés utilisant des formes de biomasse agricole comme matière première, tandis que le bioraffinage de deuxième génération est basé sur l'utilisation de biomasse lignocellulosique. La cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont les trois principaux composants de la matière première lignocellulosique. On retrouve ces trois composés en proportion variable dans les végétaux, dans le bois ou encore dans la paille tel qu'illustré Tableau 2-1.

Tableau 2-1-Composition de la biomasse en pourcentage [26]

	Cellulose	Hemi-cellulose	Lignin	Crude protein	Ash
Corn stover	38	26	23	5	6
Soybean	33	14	14	5	6
Wheat straw	38	29	24	4	6
Rye straw	31	25	3	3	6
Barley straw	42	28	7	7	11
Switchgrass	37	29	25	3	6
Big bluestem	37	28	24	6	6
Indiangrass	39	29	6	3	8
Little bluestem	35	31	-	-	7
Prairie cordgrass	41	33	6	3	6
Miscanthus	43	24	19	3	2
Intermediate	35	29	6	3	6
Reed	24	36	2	10	8
Smooth	32	36	6	14	8
Timothyb	28	30	5	7	6
Tall fescue	25	25	-	13	11
Alfalfa	27	12	8	17	9
Forage sorghum	34	17	16	-	5
Sweet sorghum	23	14	11	-	5
Pearl millet	25	35	3	10	9
Sudangrass	33	27	8	12	12

2.2.4 Les procédés de bioraffinage

Il existe de nombreux procédés de transformation de la biomasse. Ces derniers peuvent être classifiés en quatre catégories : mécaniques, biochimiques, chimiques ou thermochimiques. Les procédés mécaniques sont basés sur une action physique pour fractionner

la matière première en ses constituants de bases tandis que les procédés biochimiques sont basés sur l'emploi de micro-organismes ou enzymes pour modifier la structure de la matière première. Les procédés chimiques sont eux basés sur l'utilisation de substances chimiques pour modifier la structure de la matière première. Enfin les procédés thermochimiques reposent sur la dégradation de la biomasse suite à des réactions chimiques intervenant à des températures élevées. Des technologies telles que la combustion, la pyrolyse ou encore la gazéification constituent ce que l'on appelle valorisation de la biomasse par voie thermochimique.

a) Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un composé organique en l'absence d'oxygène. Un tel procédé aboutit à la formation de trois composés de haute valeur ajoutée : un solide carboné, une huile et un gaz [27].

b) Gazéification

La gazéification peut-être définie comme la combinaison d'une pyrolyse suivie d'une oxydation partielle en présence d'oxygène, et ce, à température élevée. Le produit de la gazéification est un gaz de synthèse ou « syngas » contenant principalement du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) pouvant être utilisé comme matière première pour la production d'essence synthétique via le procédé Fischer Tropsch [27, 28]

c) Combustion et cogénération

Contrairement à la cogénération qui résulte en la production aussi bien de chaleur que d'électricité, la combustion de la biomasse produit uniquement de la chaleur. Une donnée importante étant que les usines de P&P représentent à elles seules plus de 80% de la capacité de cogénération du pays. Dans les papetières canadiennes, c'est principalement en utilisant des turbines à vapeur que l'électricité est produite [29]

Plusieurs technologies, seules ou en combinaison, peuvent être utilisées pour transformer la biomasse. Schuezle et al., 2007 [30] et Hayes, 2007 [31] ont par exemple catalogué les technologies existantes ou en cours de développement permettant de produire des biocarburants.

2.2.5 La bioraffinerie intégrée

Une bioraffinerie peut exister en tant que procédé à part entière (stand-alone biorefinery), être intégrée à un procédé existant (integrated biorefinery) ou encore être à la base d'une grappe éco-industrielle (cluster). Par bioraffinerie intégrée, on entend l'intégration d'un ou plusieurs bioprocédés à un complexe existant tel qu'une usine de P&P dans le but de réduire les coûts d'investissements et de production. Dans un tel complexe, les infrastructures sont partagées. Habituellement, les usines de P&P disposent par exemple de réseaux d'énergie et de systèmes de traitement des eaux, de capacité excédentaire pour certains, qu'il est possible d'adapter en vue de l'intégration de bioprocédés.

Dans un complexe intégré tel que le montre la Figure 2-9, les ressources telles que matières premières, coproduits ou encore utilitaires sont ainsi partagées.

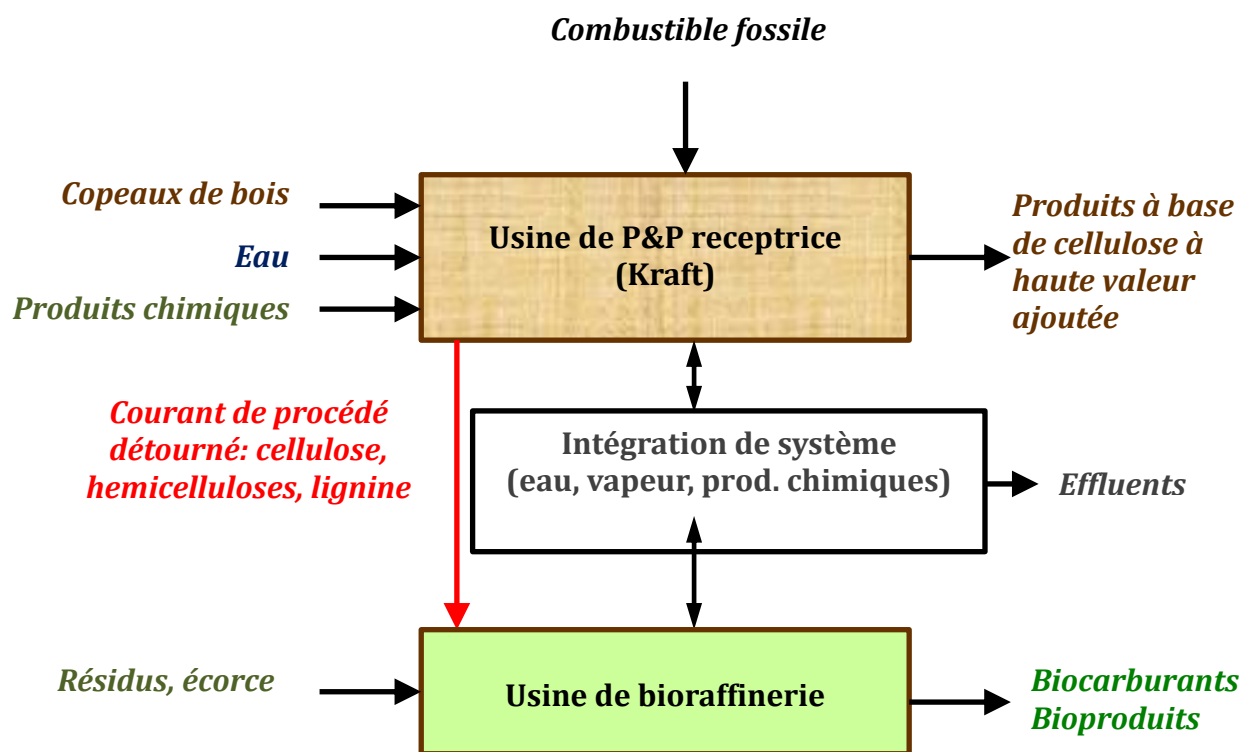


Figure 2-9-Répartition des ressources dans un complexe de bioraffinerie intégrée

En plus des coûts d'investissements réduits, l'intégration de bioprocédés au sein d'usines de P&P existantes offre de multiples avantages. Au Canada, il existe environ 130 usines P&P, la plupart basée sur le procédé Kraft. La capacité de production de ces usines est importante et les coûts d'opérations sont raisonnables. En plus d'avoir une solide expérience de la chimie du bois, ces usines disposent d'ores et déjà d'importantes chaînes d'approvisionnement de matière lignocellulosique à faible distance. Plus important encore, ces usines ont des réseaux de distribution déjà en place [32]. Les usines Kraft canadiennes sont une source potentielle importante de lignine et d'hémicelluloses pouvant être utilisés comme matières premières pour la production de bioproduit à haute valeur ajoutée.

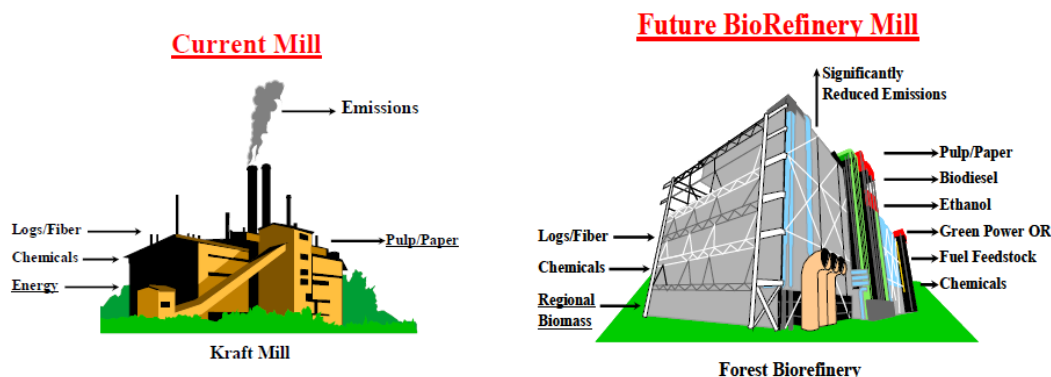


Figure 2-10- Transformation d'une usine Kraft en bioraffinerie intégrée [33]

Grâce au concept de bioraffinerie intégrée, les papeteries sont en mesure de produire de nouveaux produits tels que des biocarburants et des produits chimiques de spécialité via le bioraffinage, en plus des produits ordinaires de P&P (Cf. Figure 2-10). On note toutefois que l'intégration de bioprocédé dans une usine de pâtes Kraft peut avoir un impact sur le procédé de mise en pâte. Ces répercussions peuvent être décrites comme étant techniques, économiques, environnementales ou encore sociales et peuvent être positives ou négatives.

L'intégration d'un bioprocédé dans une usine de pâtes Kraft peut avoir des répercussions sur la qualité de la pâte produite. A titre d'exemple, le ratio cellulose/hémicellulose de la pâte produite après extraction partielle des hémicelluloses est légèrement supérieur à celui obtenu avec un procédé de mise en pâte conventionnel. Ce ratio influe sur diverses propriétés telles que la rigidité de traction « tensile stiffness », l'indice de tension « tensile index », l'indice de rupture « tear index », la résistance à la rupture « fracture toughness » ou encore la résistance au pliage « folding endurance ». Certaines études rapportent des valeurs plus basses pour la rigidité de traction et l'indice de tension et des valeurs plus hautes pour les autres facteurs pour une pâte produite à partir d'un procédé avec extraction partielle des hémicelluloses et dont le ratio cellulose/hémicellulose est supérieur à la normale [34, 35]. Il est toutefois possible d'optimiser les conditions d'extraction afin de préserver à la fois les propriétés et donc la qualité de la pâte produite en même temps que le rendement [34, 36].

L'implantation de procédés de bioraffinage tels que des technologies d'extraction et de conversion des hémicelluloses au sein d'une usine de P&P peut également avoir un effet sur son bilan énergétique. Le pouvoir calorifique des hémicelluloses est inférieur à celui de la lignine [37]. L'extraction des hémicelluloses a un impact aussi bien sur le débit que sur la valeur calorifique de la liqueur noire, ce qui va diminuer la capacité de production de vapeur de la chaudière de récupération [38]. À noter qu'un gazéificateur de biomasse peut fournir l'énergie additionnelle requise par le procédé [39].

L'aspect économique du bioraffinage forestier influence son développement : en effet, la rétro-installation de bioprocédés a un impact sur les coûts de production de l'usine de P&P « hôte » (ex. achat de matières premières additionnelles, nouveaux équipements requis, etc.) ainsi que sur les coûts d'investissement (stockage des nouveaux produits, réaménagement du site, etc.). En contre partie, l'usine de P&P diversifie son portefeuille de produit et génère des revenus additionnels via le bioraffinage. Seule une analyse techno-économique poussée pour une configuration donnée, permet de statuer sur la rentabilité de l'option de bioraffinage considérée.

Le concept de bioraffinerie intégrée sous-entend un impact positif sur l'environnement puisqu'un tel concept repose sur l'utilisation de biomasse plutôt que sur une source d'énergie fossile pour la production de produits chimiques variés.

Le bioraffinage forestier devrait permettre à l'industrie papetière canadienne de regagner en compétitivité. Il pourrait de ce fait avoir des répercussions importantes au niveau social puisqu'un secteur industriel en bonne santé est synonyme d'emplois conservés, voire même créés (ingénieurs, techniciens, etc.).

2.2.6 Rétro-installation du bioraffinage forestier

Planter une unité de bioraffinage dans une usine de P&P existante est un exercice complexe en raison des risques techniques, économiques et commerciaux qui y sont associés. Le succès d'une bioraffinerie intégrée passe donc par la définition d'une bonne stratégie d'implantation c'est à dire qui considère aussi bien les aspects techniques et environnementaux que les aspects économiques et commerciaux de l'intégration.

Thorp, 2005 [7] décrit plusieurs stratégies pouvant être mises en place pour transformer progressivement une usine de P&P en bioraffinerie intégrée en commençant par une meilleure valorisation de toutes les ressources présentes dans l'usine hôte. Ceci inclus notamment le recours aux procédés d'extraction et de conversion de produits, tels que les hémicelluloses et la lignine, en produits énergétiques. L'emphase de la méthodologie suggérée par Thorp est mise sur la redéfinition du modèle d'affaires de l'usine afin de développer un esprit de marché qui est inexistant à l'heure actuelle dans les usines de P&P.

Chambost et Stuart, 2007 [40] ont développé une méthodologie qui repose sur le même principe. Cette méthodologie en trois étapes met l'emphase sur la conception de produit, étape importante précédant la conception de procédé. La difficulté étant, compte-tenu du contexte du bioraffinage, d'identifier le ou les produits ayant les meilleures perspectives de marché. Cette méthodologie est avant tout centrée sur l'aspect stratégique du bioraffinage en vue de modifier le modèle d'affaires de l'usine de P&P réceptrice, l'aspect technologique n'étant alors que secondaire.

Contrairement aux travaux mentionnés précédemment, Sammons et al., 2007 [41] ont développé une méthodologie privilégiant l'aspect technique plutôt que l'aspect stratégique et marketing du bioraffinage. La méthodologie développée permet d'évaluer de manière systématique les différentes options de bioraffinage en considérant aussi bien des critères techniques (maturité), économiques (coûts de production et d'investissements) qu'environnementaux. Bien qu'elle intègre les perspectives économiques, cette méthodologie est centrée sur la faisabilité technique du bioraffinage. A ce titre, la simulation et l'optimisation de procédé sont une phase importante de la méthodologie. On note que les perspectives de marché des bioproducts ne sont pas prises en compte dans la phase initiale de sélection qui repose essentiellement sur l'aspect technique.

Moshkelani et al., 2013 [42] ont proposé une méthodologie d'implantation du bioraffinage forestier dans les usines de P&P canadiennes axée sur les défis énergétiques à relever, les outils d'intégration de procédés étant la voûte centrale de la méthodologie.

2.3 Les techniques d'intégration de procédés

L'intégration énergétique et matérielle est essentielle au développement d'un complexe intégré. L'intégration de procédé (*IP*) est une approche holistique permettant la conception, la rétro-installation et l'opération d'un procédé industriel dans le but d'en améliorer les performances [43]. L'*IP* fait appel à différents outils tels que la simulation de procédé, la réconciliation de données, l'optimisation ou encore l'analyse de cycle de vie. Les techniques d'*IP* sont particulièrement utilisées pour réduire la consommation en ressources naturelles des procédés industriels. Il est possible de classifier les méthodes d'intégration de procédé selon la grandeur consommée et traitée dans une installation industrielle typique, à savoir l'énergie ou la matière [44].

On peut différencier trois types de techniques d'*IP* pour la conception et l'optimisation des réseaux d'échangeurs de chaleur (intégration énergétique) et d'eau (intégration matérielle) :

- les approches conceptuelles basées sur les principes thermodynamiques plus connues sous le nom d'analyse de pincement,
- les approches numériques basées sur des modèles mathématiques,
- les approches hybrides combinant méthodes graphiques et mathématiques.

2.3.1 Intégration énergétique

2.3.1.1 L'analyse de pincement thermique ou *analyse Pinch*

L'intégration énergétique est bien souvent synonyme d'analyse Pinch qui est une méthode employée pour identifier le potentiel de réduction de la consommation d'énergie d'un procédé industriel, et qui permet d'avoir une lecture graphique claire et précise des économies potentielles qu'il est possible de réaliser [45, 46]. L'analyse Pinch est utilisée depuis des décennies et est bien documentée [47-49] .

Le principe sur lequel repose l'analyse de pincement est simple : tous les besoins en ressources (vapeur, eau de refroidissement, etc.) d'un procédé doivent être comblés par une source appropriée. Dans l'analyse de pincement, les courbes composites (Cf. Figure 2-11) permettent d'identifier les consommations minimales en énergie d'un procédé. La courbe composite chaude (CCC) symbolise les sources de chaleur disponibles tandis que la courbe composite froide (CCF) représente les besoins thermiques du procédé. Un tel diagramme permet d'évaluer les besoins minimum en chauffage et refroidissement d'un procédé [45, 46].

Un bilan de masse et d'énergie du procédé est nécessaire pour la construction des courbes composites : le but ici est d'identifier d'une part les courants en fonction de leur température, et d'autre part en fonction de leurs besoins soit en chauffage soit en refroidissement. On appelle cette étape, l'étape « d'extraction de donnée ».

Sur un diagramme des courbes composites tel que représenté Figure 2-11, le point de pincement thermique est représenté par la différence de température minimale (ΔT_{\min}) correspondant à l'écart vertical minimal entre la CCC et la CCF. A noter que le choix de ΔT_{\min} a une influence aussi bien sur les économies d'énergie qu'il est possible de réaliser que sur les coûts d'investissement associés [45, 46].

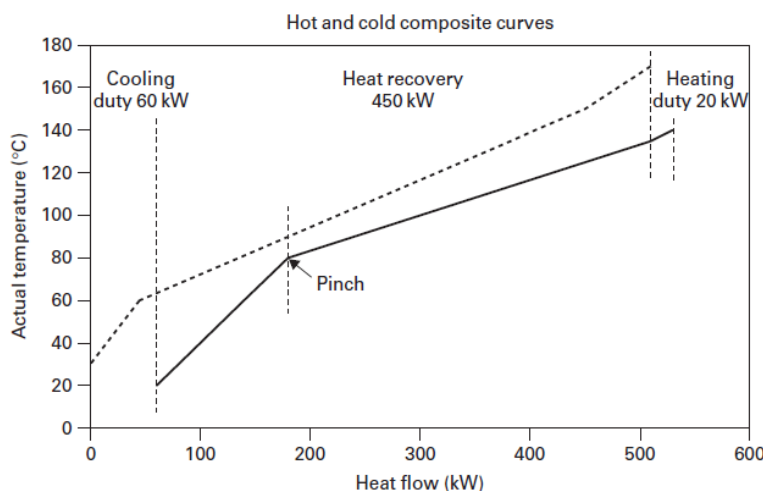


Figure 2-11- Diagramme des courbes composites [46]

Un procédé industriel présente un potentiel d'économie d'énergie lorsque ses ressources ne sont pas utilisées de manière appropriée. En d'autres termes, un procédé ne satisfait pas les

conditions minimales de consommation énergétique lorsqu'il y a violation du point de pincement. En effet, une des règles fondamentale de l'analyse de pincement est qu'un courant chaud situé dans la partie supérieure au point de pincement dans un diagramme des courbes composites ne doit pas être utilisé pour chauffer un courant froid situé dans la partie du diagramme inférieure au point de pincement [45, 46]

A noter que dans une usine de P&P, plusieurs utilités à différentes températures sont utilisées tour à tour pour chauffer ou refroidir des courants. Il est nécessaire d'avoir recours à une autre représentation graphique : « la grande courbe composite GCC » [45, 46] afin d'identifier les quantités d'énergie à fournir par chaque utilité.

La GCC représentée Figure 2-12 est constituée à partir des courbes composites en déplaçant la CCC et la CCF de $\frac{1}{2} \Delta T_{\min}$ respectivement vers le haut ou vers le bas. Le résultat obtenu étant que les deux courbes composites sont maintenant en contact au point de pincement thermique. C'est en représentant la différence de charge thermique entre les courbes composites en fonction de la température que la GCC est obtenue [45, 46].

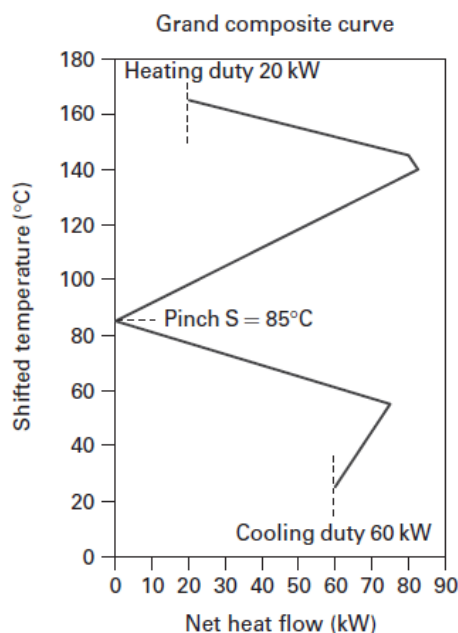


Figure 2-12- Diagramme représentant la Grande Courbe Composite[46]

Depuis plusieurs années maintenant, l'analyse de pincement est utilisée dans l'industrie des P&P. Quelques résultats obtenus dans le cadre de projet visant l'industrie papetière sont présentés Tableau 2-2.

Tableau 2-2-Potentiel d'économie d'énergie obtenu avec une analyse Pinch [50]

Type d'usine	Réduction en terme de vapeur totale produite
Usines de pâte chimique	15%
Usines de pâte chimique avec production de papier et cartons	17%
Usines de papier journal	28%
Autre & usines de pâte chimique/mécanique intégrées	17%

2.3.1.2 Les techniques d'optimisation numériques

Un problème d'optimisation consiste à maximiser ou minimiser une fonction objective, de n variables de décision, soumise à un ensemble de contraintes exprimées sous forme d'équations ou d'inéquations linéaires. Les contraintes d'égalités peuvent par exemple être imposées sur les bilans matières et énergie tandis que les contraintes d'inégalité peuvent être environnementales (afin de respecter les seuils de polluants), techniques (contrainte imposée sur la pression, température ou le débit) ou thermodynamique [44].

Mathématiquement, un problème d'optimisation est donc formulé de la façon suivante :

$$\text{Maximiser } Z = f(x, y) \begin{cases} h(x, y) = 0 \\ g(x, y) < 0 \\ x \in X, y \in (0, 1) \end{cases} \quad (1)$$

Avec : $f(x, y)$ la fonction objective

(x, y) les variables de décision

$h(x, y)$ et $g(x, y)$ équations définissant les contraintes.

Les problèmes d'optimisation sont classés en fonction de la nature des variables qui les caractérisent : entières ou continues, linéaires ou non linéaires. On différencie alors quatre types de problèmes d'optimisation [44]:

- Problèmes de programmation linéaire (LP)
- Problèmes de programmation linéaire avec nombres entiers (MILP)
- Problèmes de programmation non-linéaire (NLP)
- Problèmes de programmation non-linéaire avec nombres entiers (MINLP)

L'optimisation est l'un des outils d'intégration de procédé les plus puissants qui permet d'identifier la meilleure solution parmi un ensemble de possibilité lorsque on est en présence d'une programmation linéaire et d'un problème parfaitement décrit.

L'utilisation de méthodes numériques pour la résolution de problèmes d'IP comporte trois grandes étapes [51]: la définition d'une superstructure (ensemble des variables de décisions manipulables pour optimiser les critères), la formulation du modèle mathématique et la phase de résolution.

Un problème d'optimisation des réseaux d'échangeurs de chaleur est formulé de la façon suivante: soit un ensemble de courants chauds et de courants froids caractérisés par leurs débits massiques, leurs capacités calorifiques, leurs températures d'entrée et de sortie, l'objectif est alors de concevoir un réseau d'échangeurs de chaleur minimisant les coûts.

Les problèmes de réseaux d'échangeurs de chaleur sont des problèmes dits « non linéaires à variables mixte entières » (Mixed Integer Non-Linear Programming, MINLP). La non-linéarité est due à la présence de termes découlant des produits entre débit et température. Il y a de plus des termes permettant de calculer la surface d'échange des échangeurs de chaleur se basant sur la moyenne logarithmiques des différences de températures entre courants.

On peut opter pour deux méthodes lors de la résolution d'un problème d'optimisation du réseau d'échangeur de chaleur dépendamment de la décomposition ou non du problème en plusieurs étapes résolues successivement. On parle alors de résolutions séquentielles en opposition aux résolutions simultanées.

Parmi les méthodes de résolutions séquentielles, l'une des plus connues est le concept d'intervalle de température qui consiste à diviser le problème en plusieurs intervalles de température [52].

Les trois sous-problèmes généralement résolus dans une approche séquentielle sont : la minimisation des coûts en utilités, la minimisation du nombre d'unités d'échangeurs de chaleur et la minimisation du coût en capital. Mathématiquement, le premier problème est linéaire (Linear Programming-LP), tandis que les deux problèmes suivants sont de type linéaires à variables mixtes entières (Mixed Integer Linear Programming-MILP) et non linéaires (Non-Linear Programming).

Dans le but de simplifier les exigences de calcul, une méthode basée sur la décomposition en bloc sur la base d'intervalles d'enthalpie a par la suite été proposée [53].

Contrairement à l'approche séquentielle, le but de l'approche simultanée est d'obtenir une conception optimale de réseaux d'échangeurs de chaleur sans avoir à partitionner le problème en plusieurs sous-problèmes. Mathématiquement, cela se fait par la formulation d'un problème non linéaire à variable mixtes entières (MINLP). La résolution d'un tel problème se fait à l'aide d'une superstructure représentant graphiquement le panel de connections possibles pour un réseau.

L'une des formulations les plus connues de MINLP simultanée est celui proposé par Yee et Grossman, 1990 [54]. La formulation du problème permet d'aboutir à la conception d'un réseau d'échangeur de chaleur satisfaisant les demandes en utilités du procédé et dont le coût est minimal. Il s'agit d'une formulation monocritère où toutes les variables sont ramenées à une fonction de coût.

Furman et al ., 2002 [55] ont fait une revue de la littérature des méthodes existantes pour la conception et l'optimisation des réseaux d'échangeurs de chaleur. Ils énumèrent plusieurs méthodes d'optimisation mathématiques ayant été utilisées au cours des années pour la résolution

de ces problèmes; telles que les méthodes branch- and-bound, la programmation disjonctive, les algorithmes génétiques, etc.

2.3.1.3 Autres techniques d'optimisation

Il existe des techniques dites « hybrides », combinant méthodes mathématiques et graphiques pour la conception et l'optimisation des réseaux d'échangeur de chaleur, qui sont particulièrement utilisées pour la rétro-installation de réseaux d'échangeur de chaleur dans des usines existantes. Parmi ces méthodes, on peut citer : les méthodes matrix [56], l'approche d'analyse de chemins et de ciblage structurel [57, 58], l'approche de pincement de réseaux ou encore la méthode pontale [59].

2.3.2 Intégration matière

2.3.2.1 L'analyse de pincement appliquée à l'eau

La réutilisation de l'eau comme moyen de réduire la consommation d'eau douce a conduit à l'élaboration de méthodes de synthèse de réseau de distribution de l'eau. Les premières études dans ce domaine ont été basées sur le réseau d'échange de masse (MEN) développé par El - Halwage et Manousiouthakis, 1989 [60]. Cette approche qui met l'emphasis sur la conception d'une unité d'échange de matière caractérisée par un contact direct de transfert de masse entre un courant pauvre et un courant riche, est basée sur l'analogie entre les problèmes de conception des réseaux d'échangeur de matière et de chaleur.

Wang et Smith, 1994 [61] ont été les premiers auteurs à introduire le concept de limitation de profil des eaux en incluant la concentration en contaminants et les contraintes du procédé pour la synthèse d'un réseau d'eau (Figure 2-13).

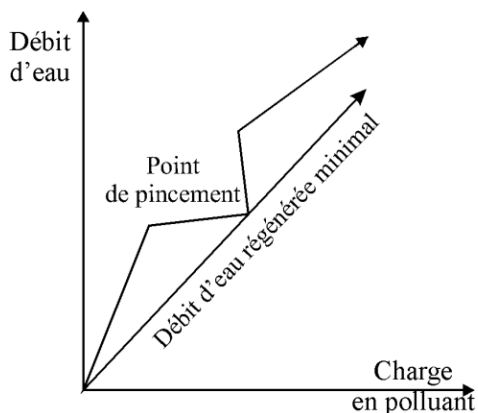


Figure 2-14- Diagramme du pincement hydraulique [61]

Cette méthode qui a par la suite été popularisée par Dhole et al., 1996 [62], et sera appelée analyse de pincement pour l'eau. Elle a conduit à plusieurs améliorations méthodologiques pour traiter les systèmes multi et mono contaminant [63-65]

L'analyse de pincement appliquée à l'eau est basée sur le même principe de fonctionnement que l'analyse de pincement appliquée à l'énergie. On y retrouve notamment le diagramme des courbes composites (Figure 2-15), la différence étant que dans ce cas, le diagramme est une représentation graphique des sources et demandes en eau d'un procédé industriel. Une autre différence concerne les axes du diagramme : dans la méthode de pincement appliquée à l'énergie, l'axe des abscisses correspond à la température tandis que l'axe des ordonnées correspond à la charge thermique, alors que dans la méthode de pincement appliquée à l'eau c'est une représentation de la pureté de l'eau en fonction du débit [45].

Le diagramme des courbes composites des sources et demandes permet une lecture graphique du potentiel de réutilisation de l'eau d'un procédé industriel. A noter que le point de pincement thermique correspond à l'écart minimal entre les courbes composites [45].

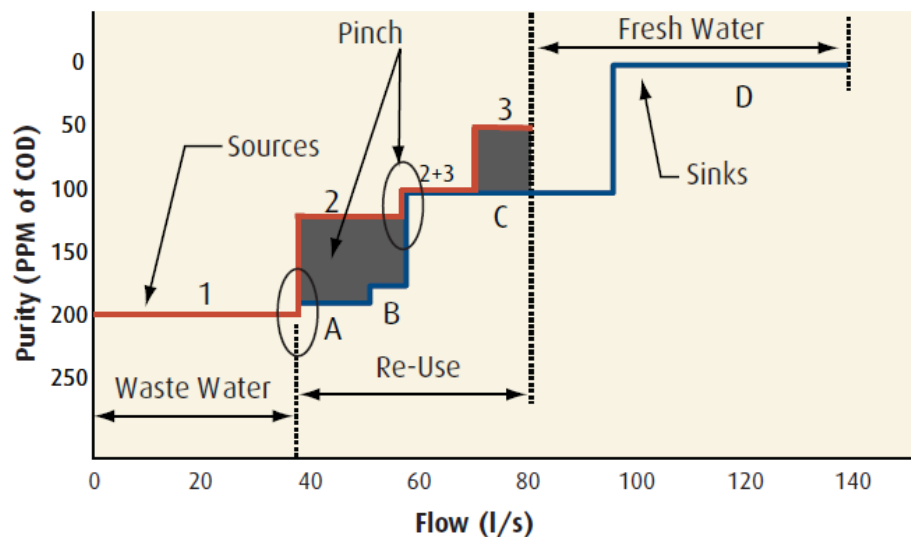


Figure 2-15- Diagramme des courbes composites [45]

Même si elles sont très puissantes, les méthodes conceptuelles pour le design des réseaux d'eau ont des limites. En raison des compromis nécessaires entre la qualité et la quantité d'eau consommée, il est parfois difficile d'obtenir une solution optimale graphiquement. Il est de plus difficile d'utiliser ces méthodes pour les systèmes multi-polluants, ce qui a contribué à l'émergence de procédures de programmation mathématique.

2.3.2.2 Les techniques d'optimisation numériques

L'un des premiers travaux dans ce domaine, est l'étude de la raffinerie de pétrole réalisée par Takama et al., 1980 [66] qui a été la première à introduire la notion de superstructure pour résoudre un problème.

Depuis lors, plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour traiter des questions de réduction de la consommation d'eau dans les usines de transformation [67-69]. Bagajewicz, 2000 [70] a fait une revue exhaustive des méthodologies de conception des réseaux d'eau.

Une formulation non linéaire type NLP ou MINLP et monocritère est généralement employée pour résoudre les problèmes de conception de réseaux d'eau, la fonction-objectif étant la minimisation de la consommation d'eau fraîche [71-74].

De nombreuses études publiées au cours des dernières années ont notamment porté sur l'optimisation des réseaux d'eau multi-polluant [75-77]. Une des contraintes observées avec ce type de formulation est le temps de calcul généralement élevé. On note également certaines difficultés relatives à la phase d'initialisation du problème et à la convergence vers une solution optimale.

Il y a peu de modèles d'optimisation des réseaux d'échangeurs d'eau qui sont basés sur une programmation linéaire. Une des plus grandes avancées dans le domaine est la définition de conditions d'optimalité [78]. Dans leur étude, ils proposent notamment une méthode de simplification des concentrations en polluant en sortie de chaque unité de procédé afin de linéariser sous certaines conditions le problème d'optimisation. D'autres études ont par la suite repris cette formulation [78-80]. Avec une formulation linéaire d'optimisation des réseaux d'eau il n'est pas nécessaire de passer par une phase d'initialisation, ce type de formulation permettant de réduire le temps de résolution et de converger plus rapidement vers un optimum global.

2.3.3 Intégration combinée énergie-matière

Dans le secteur des P&P, il existe une forte interdépendance entre consommation d'eau et d'énergie. Les consommations d'eau et de vapeur au sein d'un procédé industriel sont étroitement liées : l'eau est utilisée comme agent de refroidissement, de lavage, de dilution ou comme agent de production de chaleur sous forme de vapeur qui quant à elle, se condense et retourne sous forme d'effluents liquides. Réduire la consommation d'eau a de ce fait un impact sur la consommation énergétique totale d'un procédé et réciproquement. Malgré la forte interaction entre ces deux utilités, l'optimisation des réseaux d'échangeurs d'eau et de chaleur a historiquement été considérée séparément.

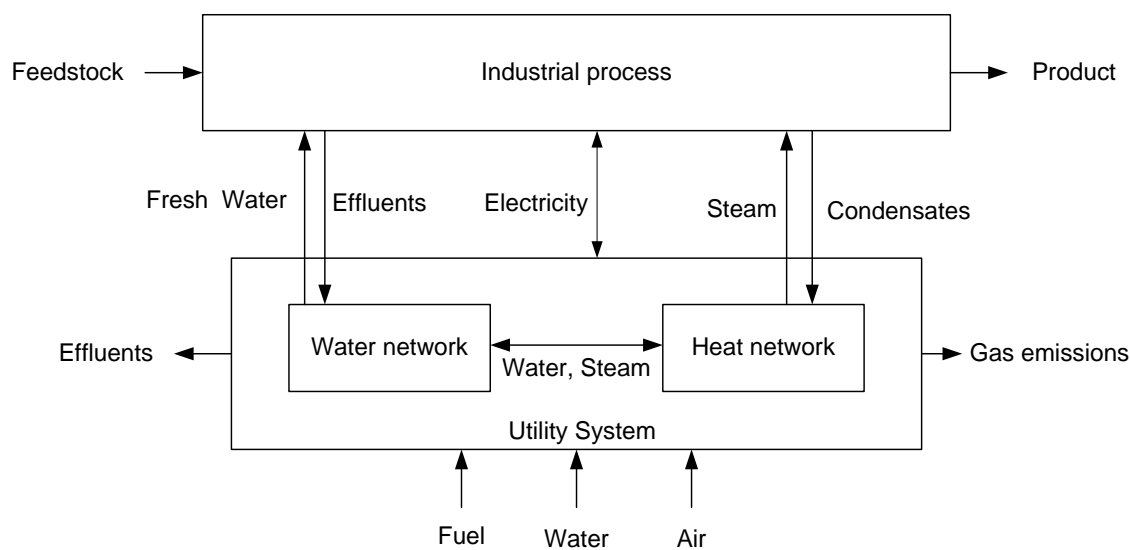


Figure 2-16- Interaction eau-énergie au sein d'un procédé [81]

Afin de prendre en compte ces interactions, de nouvelles méthodologies d'intégration de procédés reposant sur l'analyse combinée eau-énergie ont été développées [82-85].

Des études sur la synthèse combinée de réseaux d'eau et d'échange de chaleur (water allocation and heat exchanger networks-WAHEN) ont été rapportées dans la littérature :

Savulescu et al., 2005a et b [86, 87] ont d'abord proposé une approche séquentielle pour réduire les consommations d'eau et d'énergie. Ils ont ensuite amélioré leur méthodologie grâce à l'introduction d'un diagramme de grille à deux dimensions. L'importance de la température et la qualité de l'eau a été mise en évidence

Avec leur méthodologie sur l'optimisation combinée eau et énergie (C.E.W.O), Ressources Naturelles Canada propose une méthode de réduction de la consommation d'énergie grâce à l'identification des inefficacités provenant du réseau d'eau. La méthodologie proposée inclut plusieurs étapes interdépendantes, et l'une des contributions majeures de cette méthodologie est la prise en compte des données du réseau existant telles que les variations de température, la

présence de point de transfert direct ou encore la possibilité d'utilisation d'effluents lors de la phase d'extraction.

D'autres études ont porté sur l'analyse des réseaux d'eau pour une meilleure utilisation de la chaleur en tenant compte de l'effet sur la consommation thermique globale du procédé [85, 88]. Mateos-Espejel et al., 2010 [85] a développée une méthodologie combinant plusieurs techniques d'IP regroupées en cinq étapes et met l'emphase sur les interactions entre les réseaux d'eau et d'énergie tel qu'illustré Figure 2-17.

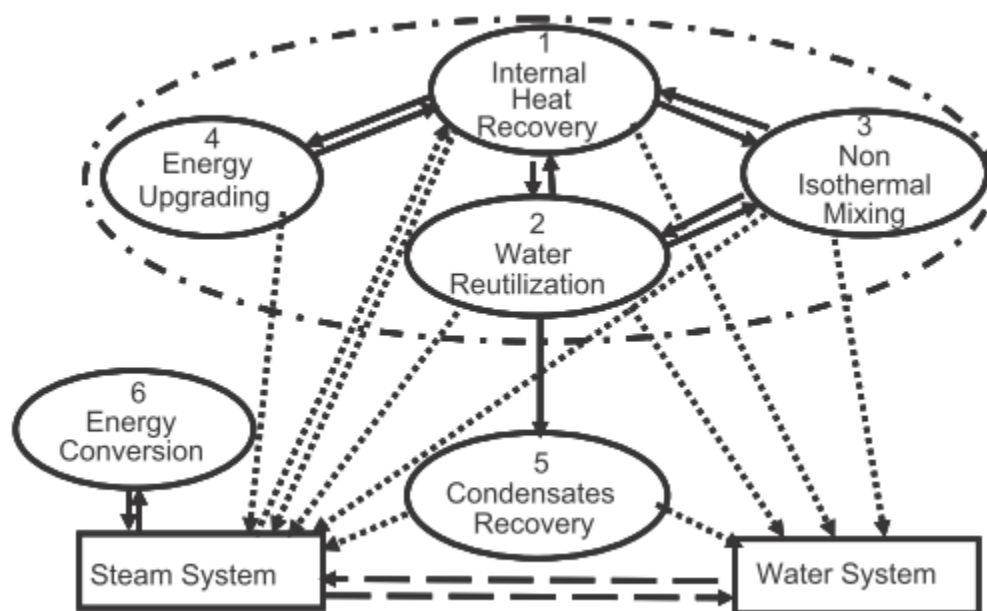


Figure 2-17-Stratégie d'optimisation eau-énergie [85]

Bien que très efficace, les techniques conceptuelles pour l'analyse combinée des réseaux d'eau et de chaleur ont deux inconvénients principaux : elles ne sont pas adaptées pour les problèmes complexes et ne garantissent pas d'atteindre la solution optimale.

Pour répondre à ces contraintes, des techniques d'optimisation mathématiques ont été proposées. Les approches séquentielles avec des problèmes de type NLP, sont utilisées pour la conception de

réseau de distribution de l'eau (water allocation network; WAN), alors que des problèmes de type MINLP sont utilisés pour la conception de réseau d'échangeurs de chaleur (heat exchanger network; HEN).

Boix et al., 2012 ont présenté une méthode mathématique basée sur deux étapes pour la conception des réseaux d'échangeurs de chaleur et d'eau. Dans la première étape, un problème MILP est utilisé pour obtenir le réseau d'eau optimal en considérant quatre fonctions-objectif : la consommation d'eau douce, la consommation d'énergie, le nombre de connections (complexité du réseau) et le nombre d'échangeurs de chaleur. La méthode a été appliquée à une usine de pâte et a donné lieu à la réduction de la consommation d'énergie d'environ 20% [89] .

Grossman et Martin, 2010 ont proposé une méthode consistant en deux étapes pour l'optimisation d'une bioraffinerie. La première étape consiste à optimiser la consommation d'énergie de la bioraffinerie et la deuxième étape est centrée sur la synthèse d'un réseau d'eau qui conduit à une consommation d'énergie minimale. La méthode prend en compte l'interaction entre l'eau et la consommation d'énergie ainsi que les caractéristiques spécifiques des usines de biocarburants [90].

D'autres méthodes pour la conception combinée des réseaux d'échangeurs d'eau et de chaleur (réseaux WAHEN) ont également été proposées. Dans ces approches, les deux modèles sont résolus simultanément par la définition d'un problème de type MINLP. Même si elle est puissante sur le plan théorique, la résolution simultanée de ces deux modèles est restreinte en raison du grand nombre de variables [91].

Des méthodologie hybrides incluant l'utilisation de la programmation mathématique en combinaison avec des techniques graphiques ont également été rapportées [92, 93]. Dans chaque cas, les auteurs rapportent des résultats supérieurs à la littérature en combinant les avantages des deux méthodes : mathématique et graphique.

2.4 Synthèse de la revue de la littérature

2.4.1 Lacunes dans l'ensemble des connaissances

La revue de littérature effectuée a permis de mettre en évidence quelques lacunes dans l'ensemble des connaissances.

Les répercussions de l'intégration du bioraffinage forestier sur le fonctionnement d'une usine de P&P existante sont un aspect important qui reste peu étudié. Il est vrai que certains travaux se penchent sur l'impact de la bioraffinerie intégrée sur la chaîne d'approvisionnement en biomasse [94] ou encore sur l'intégration matérielle et énergétique des opérations de production de P&P avec celles du bioraffinage [3, 95-97]. On note toutefois que la plupart des études sur le sujet sont avant tout centrées sur les avantages de l'intégration de la bioraffinerie intégrée tels que la réduction des émissions de CO₂ [98], le potentiel d'intégration énergétique [38, 39] ou encore la diversification du portefeuille de produits de l'usine de P&P ouvrant de nouvelles perspectives de marché [99]. L'aspect énergétique relié au bioraffinage forestier a largement été abordé au travers d'études sur l'optimisation des réseaux d'échangeur de vapeur. Aucune étude ne considère l'optimisation de plusieurs ressources énergétiques et matérielles de façon combinée pour le développement d'un complexe de bioraffinerie forestière intégrée auto-suffisant en termes de production énergétique afin de développer un complexe n'utilisant aucune source de combustible fossile.

Plusieurs méthodes d'intégration de procédé ont été reportées dans la littérature et peuvent être utilisées pour le développement d'une bioraffinerie intégrée. Les méthodes conceptuelles basées sur l'analyse de pincement sont faciles à mettre en place mais présentent des limites. Ces méthodes, peu adaptées pour les problèmes complexes (multi-polluants, nombreuses variables), donnent une indication sur les économies d'énergie potentielle réalisables au sein d'un procédé mais pas sur les changements à apporter au réseau pour atteindre ces valeurs cibles. Par opposition, les méthodes mathématiques sont difficiles à maîtriser mais sont automatisées. De plus si la formulation du problème est linéaire, la solution obtenue est optimale. On note toutefois, que les méthodes mathématiques existantes pour traiter les problèmes d'optimisation combinée

des consommations en eau et en énergie sont complexes et applicables dans la pratique sur de petits problèmes. Il est de ce fait nécessaire de développer de nouvelles méthodologies axées sur des superstructures simplifiées.

Les méthodologies de rétro-installation du bioraffinage forestier relatées jusqu'à présent dans la littérature sont surtout conceptuelles et relèvent du bon sens. Elles sont centrées sur la sélection de l'option de bioraffinage (en termes de produit ou de procédé), qui est la plus prometteuse mais ne donne pas d'indications sur les mesures à mettre en place au niveau pratique pour le développement d'une bioraffinerie intégrée. Aucune des méthodologies proposées ne met l'emphasis sur l'intégration énergétique et l'intégration matière, essentielle au développement d'un complexe intégré avec une analyse technique, économique et environnementale lors de la phase de conception incluant un diagnostique des impacts sur l'usine de P&P réceptrice comme critère de sélection.

A notre connaissance, il n'existe aucun concept de bioraffinerie intégrée centré autour d'une usine de P&P existante présenté dans la littérature qui vise au développement d'un complexe n'utilisant aucune énergie combustible fossile, et ce, grâce à l'implantation stratégique de technologies de conversion de la biomasse et d'une méthodologie spécifique pour atteindre une optimisation matérielle et énergétique optimale entre les procédés.

2.4.2 Hypothèses

Différents aspects sont à considérer lors du développement d'une bioraffinerie forestière intégrée à une usine de P&P :

- L'emplacement pour le développement de la bioraffinerie intégrée,
- Le choix de la configuration matière première/procédé/produit,
- Le degré d'intégration matérielle et énergétique entre les procédés pour assurer la viabilité technico-économique du complexe,

- Les impacts sur l'usine réceptrice tels que la capacité des équipements déjà en place (système d'utilités, système de traitement, équipements, etc.),
- Les étapes à suivre pour développer le complexe de bioraffinerie intégrée.

L'hypothèse de recherche principale résultant de la problématique est donc la suivante :

L'analyse des enjeux et défis reliés au bioraffinage forestier intégré peut servir de base au développement d'un nouveau concept de bioraffinerie forestière intégrée qui soit techniquement faisable, économiquement viable et avantageux d'un point de vue environnemental pour les usines de P&P canadiennes.

Les hypothèses secondaires découlant de l'hypothèse principale sont présentées ci-après :

1. Il est possible de définir un nouveau concept de bioraffinerie intégrée qui soit techniquement viable si on inclut des procédés permettant une intégration matière et énergétique optimale.
2. L'analyse des besoins en utilité des procédés constituant la bioraffinerie intégrée peut servir de support au développement d'une stratégie d'implantation de la bioraffinerie intégrée pour assurer la faisabilité techno-économique.
3. Des lignes directrices incluant un point de vue technique, économique et environnemental permettent d'évaluer stratégiquement les options de développement de bioraffinerie intégrée.

CHAPITRE 3 APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

Les travaux de recherche entrepris dans le cadre de cette thèse sont relatifs à la conception de procédés. Ce domaine de recherche appliquée a pour objectif le développement d'outils ou méthodes pratiques d'aide à la prise de décision pour des applications industrielles réelles en se basant sur des études de cas.

Le développement d'une bioraffinerie intégrée à une usine de P&P est une tâche complexe caractérisée par des risques et incertitudes pouvant être anticipés en utilisant la méthodologie d'implantation par étape développée dans le cadre de cette thèse. L'approche générale adoptée dans le cadre de cette thèse présentée à la Figure 3-1 inclut quatre étapes principales.

Dans la première phase, les enjeux et défis à relever sont définis pour que la bioraffinerie forestière intégrée devienne une plateforme potentielle de l'industrie papetière. Une revue de la littérature sur les différentes configurations de bioraffinage en termes de matière première/procédé/produits a été effectuée. L'analyse des données recueillies a été primordiale pour identifier les points critiques à adresser, tels que l'intégration de la matière et de l'énergie essentielle à la faisabilité économique d'une bioraffinerie intégrée. Les observations effectuées ont permis de dégager les grandes lignes de ce qui est nécessaire au développement d'une bioraffinerie durable. Ces éléments ont permis la définition d'un nouveau concept de bioraffinerie : « la bioraffinerie intégrée et verte ». Ceci constitue la phase 2 de l'approche méthodologique, au cours de laquelle les bases du nouveau concept sont exposées et une stratégie de développement est proposée. La phase 3 de l'approche consiste à valider le concept et la stratégie d'implantation proposés via deux études de cas dont l'analyse a permis de dresser des conclusions et recommandations à suivre pour les papetières canadiennes désireuses de se convertir en bioraffinerie intégrée et verte. L'approche méthodologique adoptée est appropriée pour le développement, l'analyse et la prise de décision.



Figure 3-1-Approche méthodologique

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse sont supportés par quatre articles ayant été publiés, acceptés ou soumis. Les articles publiés sont inclus en annexe. La description des articles et le lien entre eux ainsi que les hypothèses associées sont présentés Figure 4-1.

L'article 1 présente le concept de bioraffinerie intégrée et verte ainsi que la méthodologie proposée pour son développement autour des usines papetières canadiennes.

Les articles 2 et 3 se concentrent sur l'intégration matière et énergie des différents procédés constituant le complexe de bioraffinerie intégrée et verte. Une méthodologie innovante d'optimisation combinée (eau et énergie) caractérisée par une alternance entre les interventions de l'ingénieur et les étapes automatisées est présentée.

Les principaux résultats de l'analyse économique des deux études de cas sont présentés dans l'article 4.

Un cinquième article est envisagé pour présenter les conclusions des travaux de recherche sous forme de recommandations pour l'industrie des P&P.



Figure 4-1- Organisation des articles

Les points importants des différents articles sont résumés ci-dessous. Le concept de bioraffinerie intégrée et la méthodologie d'implémentation proposée sont d'abord décrits. Un paragraphe est consacré à la méthodologie d'optimisation combinée eau et énergie développée dans le cadre de cette thèse suivie d'un paragraphe présentant les études de cas considérées dans le cadre de ces travaux. Les résultats obtenus sont quant à eux résumés dans la partie faisabilité technico-économique de ce chapitre.

4.1 Concept de bioraffinerie intégrée et verte

Le bioraffinage forestier est une opportunité unique pour les papetières de diversifier leur production et regagner en compétitivité grâce à la commercialisation de nouveaux produits tels que les biocarburants et les produits chimiques de spécialité. Si en théorie le concept de bioraffinerie intégrée est attrayant, l'implantation de technologie de bioraffinage dans les usines de P&P existantes présente certains risques et incertitudes.

Dans une usine de P&P conventionnelle, le principal (voire le seul) revenu provient de la production de produits papetiers. Le papier est un produit dit de commodité, c'est à dire standardisé (excepté pour les papiers de spécialité). Il est caractérisé par un gros volume de production pour des prix de ventes peu élevés. Une fluctuation du marché en termes d'offre/demande ou de prix de vente a donc des conséquences importantes sur la rentabilité des usines de P&P pour lesquelles la nécessité de diversifier la production est devenue un impératif économique pour faire face à un marché de plus en plus compétitif.

La pâte à papier étant produite à partir de cellulose, une grande partie de la matière première lignocellulosique n'est pas valorisée. Cette observation, en plus des contraintes économiques et environnementales, a amené les usines de P&P à repenser l'utilisation de la matière première. Un procédé de mise en pâte tel que le procédé Kraft est par exemple un procédé « intégré et bouclé ». Les matières premières du procédé sont régénérées via le circuit de récupération des produits chimiques et les déchets sous forme de liqueur de cuisson résiduelle valorisés pour répondre aux besoins énergétiques du procédé. Il est toutefois possible de faire mieux en termes de valorisation des constituants de la biomasse. Il est par exemple possible

d'extraire et de convertir la lignine et les hémicelluloses pour la production de produit à haute valeur ajoutée. L'extraction de ces deux composants aura toutefois un impact sur le bilan énergétique de l'usine de P&P réceptrice. La consommation en utilités d'une usine joue un rôle important dans les coûts de fabrication des produits de P&P. Pour qu'une bioraffinerie intégrée soit développée de façon durable, il est nécessaire d'apporter une attention particulière à sa gestion et à sa dépendance énergétique. L'interaction entre les technologies d'extraction et de conversion de la biomasse et le procédé de P&P récepteur devra également être soigneusement analysée. Le degré d'intégration matière et énergie entre les deux entités sera un point déterminant de la viabilité technique et économique du complexe intégré.

L'aspect économique inhérent au développement d'une bioraffinerie intégrée est d'autant plus important que le coût en capital requis pour la rétro-installation de technologies de conversion de la biomasse au sein d'une usine de P&P est élevé. De plus, les risques associés sont nombreux en raison des incertitudes entourant le marché, les prix des produits, la maturité des technologies, etc.

Un nouveau concept de bioraffinerie intégrée a été développé pour tenter de répondre aux enjeux et défis posés par le développement du bioraffinage forestier dans les usines canadiennes : il s'agit du concept de bioraffinerie intégrée et verte.

Ce concept repose sur le développement d'un complexe centré sur une usine de P&P pour la production de bioproduits variés. Un aperçu de ce concept est présenté sur la Figure 4-2. Le concept de bioraffinerie intégrée et verte repose sur le développement d'un complexe parfaitement intégré et bouclé dont l'empreinte écologique est réduite au maximum par l'implantation stratégique de procédés de conversion de la biomasse. Le premier procédé de conversion vise à valoriser les constituants de la biomasse non utilisés pour la production de pâte P&P. Les procédés de gazéification et de polygénération visent à répondre aux besoins énergétiques du complexe.

La notion de bioraffinerie « verte » provient du fait que le complexe intégré consomme peu d'eau fraîche, produit peu d'effluents, génère peu de GES et surtout lorsque qu'intégré de manière optimale, ne consomme aucune énergie combustible fossile.

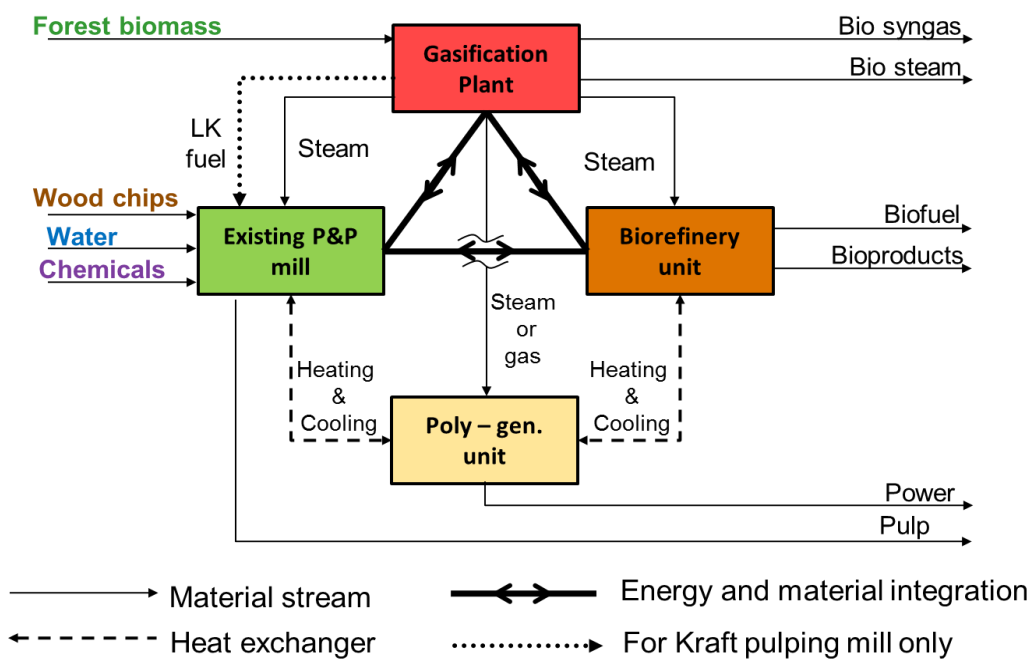


Figure 4-2- Concept de bioraffinerie intégrée et verte [100]

4.2 Stratégie de développement d'une bioraffinerie intégrée et verte

Le concept de bioraffinerie intégrée et verte est un concept novateur qui vise à contribuer au développement d'une bioéconomie diversifiée et compétitive. La faisabilité technico-économique de ce concept nécessite cependant d'être démontrée avant que les premières bioraffineries intégrées et vertes ne voient le jour au Canada. Parmi les questions à considérer on peut citer :

- Comment choisir l'usine de P&P réceptrice ?
- Quelles technologies de bioraffinage choisir et comment les implanter ?
- Quel marché viser ?
- Quels sont les coûts associés au développement d'un tel complexe et quels sont les revenus espérés ?
- Quels sont les risques techniques et économiques ?

Afin de répondre à ces questions, une stratégie de développement d'une bioraffinerie intégrée et verte en cinq phases a été développée et est représentée à la Figure 2-1 :

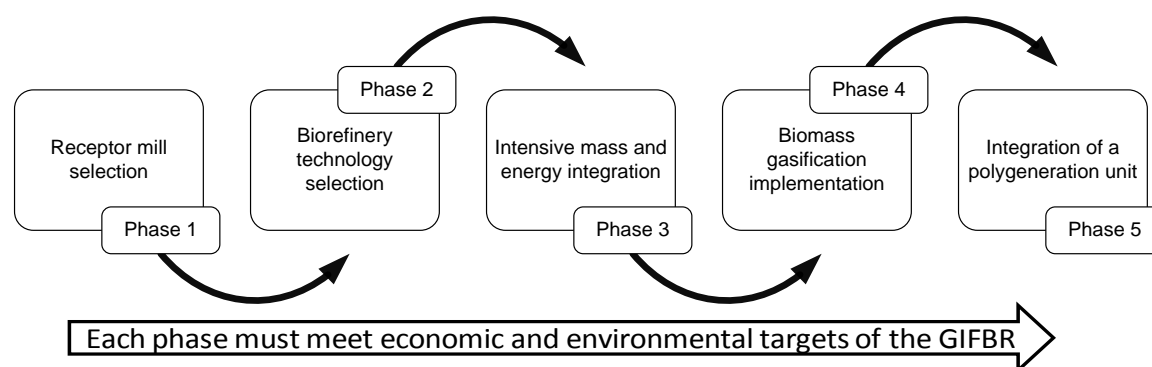


Figure 4-3- Stratégie de développement d'une bioraffinerie intégrée et verte [100]

4.2.1 Phase I : Sélection de l'usine de P&P hôte

La première phase dans le développement d'une bioraffinerie intégrée et verte consiste à sélectionner l'usine de P&P réceptrice. Le choix de l'usine prend en compte des critères tels que la disposition géographique, les caractéristiques du procédé de mise en pâte (capacité de production, type de pâte produite, limites des équipements, performance énergétique, etc), la proximité des chaînes d'approvisionnement et de distributions aussi bien de la matière première que des produits finis.

4.2.2 Phase II : Sélection de la combinaison procédé-produit

La deuxième phase consiste à sélectionner les technologies de conversion des constituants de la biomasse ainsi que le marché visé. Des critères tels que la maturité de la technologie, les coûts d'investissement et d'opération, les rendements de production, la consommation énergétique du procédé sont considérés pour le choix de la technologie. Le choix dépend également du produit sélectionné. La taille du marché, les perspectives de croissance, le prix de vente, le potentiel de substitution de produits carbonés, le potentiel d'utilisation pour la production d'autres composés chimiques sont autant d'éléments considérés pour le choix du produit.

4.2.3 Phase III : Intégration matière et énergie

Une fois la combinaison « usine receptrice-bioprocédé-bioproduct » sélectionnée, on passe à la phase de rétro-installation. Une attention particulière est portée à l'intégration énergie et matière entre les différentes unités. Une méthodologie spécifique d'intégration de procédé a pour cela été développée et sera décrite plus en détail dans la section suivante.

4.2.4 Phase IV : Implantation d'une unité de gazéification de la biomasse

La quatrième phase de la stratégie de développement vise à assurer que le complexe développé répond bien aux spécifications de l'appellation « verte ». L'unité de gazéification de la biomasse sert en effet à produire du gaz de synthèse pour le substituer au combustible fossile utilisé sur le site notamment le gaz naturel injecté dans le four à chaux de l'usine de P&P.

4.2.5 Phase V : Implantation d'une unité de polygénération

La dernière phase de la stratégie de développement vise à assurer que le complexe est auto-suffisant d'un point de vue énergétique. La polygénération peut incorporer une pompe à chaleur et une unité de cogénération pour produire de la chaleur, du refroidissement et de la puissance électrique. Cette étape est donc optionnelle et n'est considérée que lorsque l'optimisation de la consommation en utilité de la phase III n'est pas suffisante pour éviter la consommation de combustible fossile pour la production d'énergie.

4.3 Méthodologie d'intégration matière et énergie

Une méthodologie d'intégration de procédé basée sur la programmation mathématique a été développée pour résoudre les problèmes liés à l'optimisation des réseaux d'échangeurs d'eau et de chaleur de la bioraffinerie intégrée.

La méthodologie développée prend en compte les spécificités d'une usine de bioraffinerie intégrée. Dans une usine de P&P, les consommations d'eau et d'énergie sont étroitement liées. Une augmentation de la consommation d'eau et de la production d'effluents entraînent généralement une demande d'énergie plus importante pour le chauffage, le refroidissement ou encore le pompage. On note de plus que l'implantation de technologies de conversion de la biomasse au sein du procédé de mise en pâte nécessite le développement d'un réseau d'échangeur d'eau et d'énergie entre l'usine de P&P et la bioraffinerie afin de développer un complexe parfaitement intégré. Dans une bioraffinerie intégrée, la chaleur peut être transférée directement via le mélange ou indirectement via des échangeurs de chaleur. La présence d'un point de mélange de courant (stream mixing point) affecte l'efficacité énergétique et la consommation d'énergie du procédé. Des exemples de points de mélange dans le procédé de mise en pâte sont illustrés à la Figure 4-4.

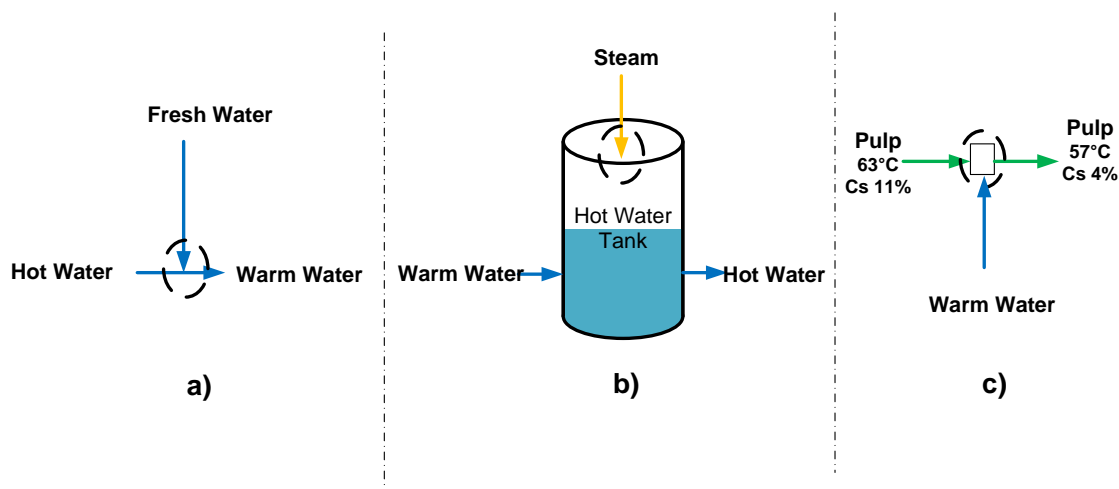


Figure 4-4- Exemple de point de transfert de chaleur direct [81]

Le transfert direct de la chaleur peut se produire entre:

- deux flux de procédé via des points de mélange,
- un flux de procédé et une utilité chaude via les points d'injection de vapeur,
- un courant de pâte et un courant d'eau lors des dilutions.

Une usine de P&P compte de nombreux points d'injection de vapeur pour modifier la température d'un flux. Les principaux départements du procédé de mise en pâte dans lesquels on retrouve des points d'injection sont : les départements de cuisson, de blanchissement, d'évaporateur ou encore le département de la machine à papier. La prise en compte de cette spécificité du procédé de mise en pâte et un aspect important de la méthode proposée pour la réduction simultanée de la consommation d'eau et d'énergie.

La méthodologie proposée prend en compte la possibilité de modifier la température des courants d'eau utilisés situés avant les points d'injection ainsi que leur impact sur la consommation globale de vapeur du procédé.

La Figure 4-5 illustre le concept via un exemple de la section du département de blanchissement du procédé de mise en pâte. L'augmentation de la température d'entrée d'un courant d'eau située en amont d'un point d'injection de vapeur d'eau entraîne une diminution de la consommation de vapeur du procédé global.

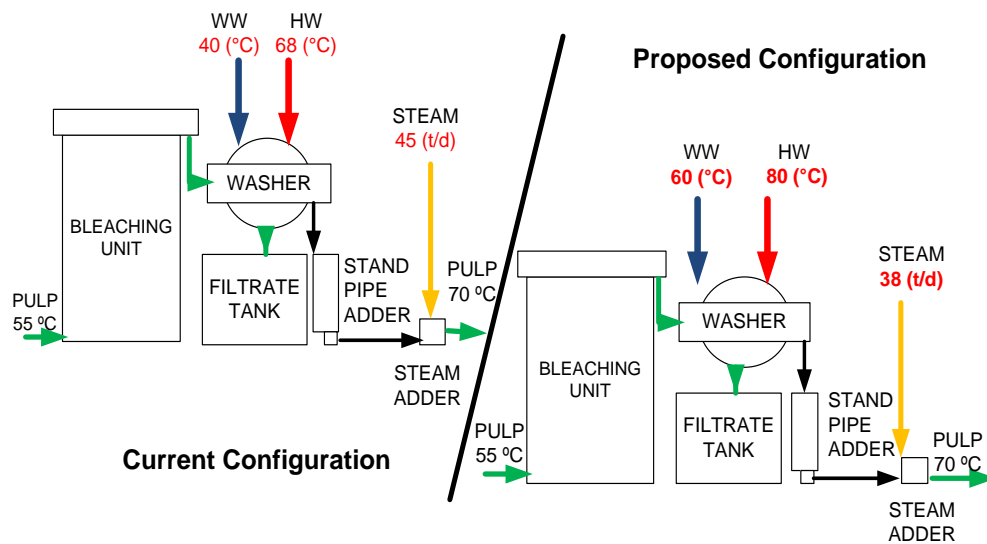


Figure 4-5- Effet de la variation de la température des courants sur la consommation de vapeur

[1]

La nécessité d'inclure ces particularités du procédé de mise en pâte lors d'une intégration matière et énergie a été mise en évidence dans la littérature [101]. Grâce à l'intégration énergétique appropriée, les points d'injection de vapeur peuvent être éliminés et remplacés par des échangeurs de chaleur. Une méthode d'optimisation incluant les principes des points de mélange a été développée et est constituée de quatre étapes illustrées Figure 4-6.

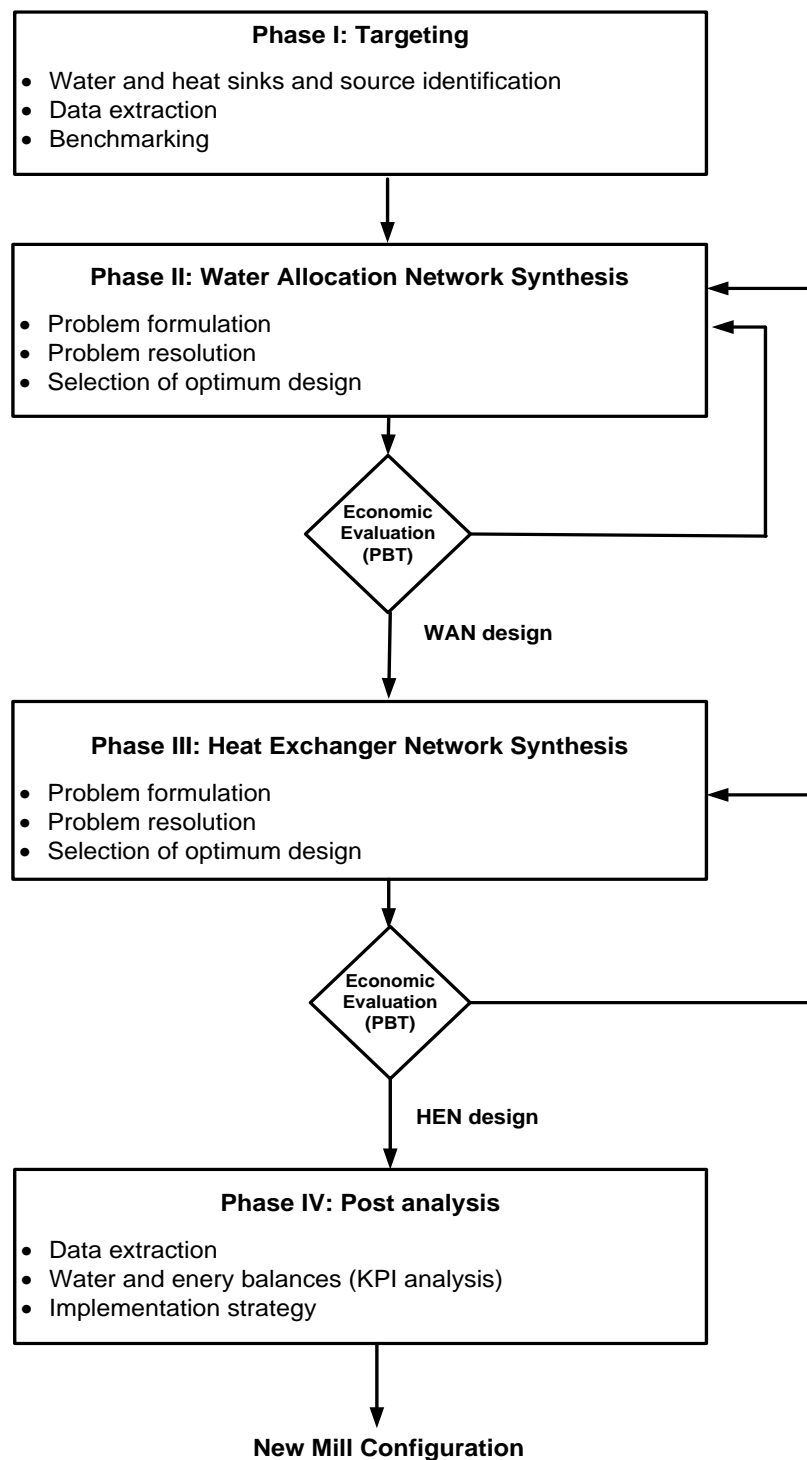


Figure 4-6- Méthodologie d'optimisation combinée eau et énergie [81]

La première phase consiste à extraire les données du procédé (débit, température, et concentration des courants). Une analyse comparative des performances de l'usine de P&P par rapport à ses concurrents permet de déterminer le potentiel d'économie d'énergie. Les phases II et III de la méthodologie consistent à concevoir un réseau d'eau et d'énergie entre l'usine de P&P et l'usine de bioraffinerie. Une fois les réseaux inter-usines, générés, une nouvelle analyse comparative est effectuée afin de déterminer le gain apporté par les modifications suggérées. La méthodologie proposée se veut itérative, puisqu'après chaque phase la décision est prise ou non d'aller de l'avant en utilisant des critères économiques et/ou environnementaux.

4.3.1 Problème d'allocation des réseaux d'eau

L'innovation de la méthodologie d'optimisation des réseaux d'eau découle de la formulation adoptée pour résoudre le problème.

Nomenclature utilisée

$F_F(j)$	Fresh water flowrate input to the process (t/h)
$F_R(i, j)$	Flowrate of reuse water from a source to a sink j (t/h)
$F_E(i)$	Flowrate of effluent from a process i (t/h)
$F_{SK}(j)$	Flowrate balance for a sink j (t/h)
$F_{SR}(i)$	Flowrate balance for a source i (t/h)
$C_{SR}(s, i)$	Maximal concentration of contaminant s in a source i (ppm)
$C_{SK}(s, j)$	Maximal concentration of contaminant s in a sink j (ppm)
$T_W(k)$	Temperature of the fresh water at a level k (°C)

$T_p(k)$	Temperature of the process j at a level k (°C)
$Q_H(j)$	Energy required to heat the process j (KW)
$Q_c(j)$	Energy required to cool the process j (KW)
$C_F(s)$	Concentration of contaminant s in fresh water
$Y(i, j)$	Binary variable for network interconnections
$C_{Cmax_j^{in}}$	Maximal concentration at the input of the process j (ppm)
$C_{Cmax_j^{out}}$	Maximal concentration at the output of the process j (ppm)

a) Superstructure

La première étape dans le développement de la méthodologie consiste à définir une superstructure permettant de représenter toutes les alternatives incluant les contraintes à considérer pour optimiser un critère. Un complexe de bioraffinerie intégrée est constitué de différents procédés (la mise en pâte, l'extraction et la conversion de la biomasse) qui comprennent plusieurs unités ou départements. Dans la formulation du problème d'allocation des réseaux d'eau, la bioraffinerie intégrée est composée de huit départements. Sept d'entre eux correspondent aux étapes principales du procédé de mise en pâte : cuisson, lavage, blanchissement, séchage, évaporation, production de vapeur et causification. Le huitième département représente le procédé de conversion de la biomasse en produit à valeur ajoutée. Chaque département comprend plusieurs sources d'alimentation et de demandes en eau. Pour résoudre le problème d'allocations des réseaux d'eau, ces départements peuvent être subdivisés en sous-systèmes comprenant chacun une source d'alimentation ou demande en eau défini par débit, température et concentration. La superstructure utilisée pour ce projet est présentée à la Figure 4-7

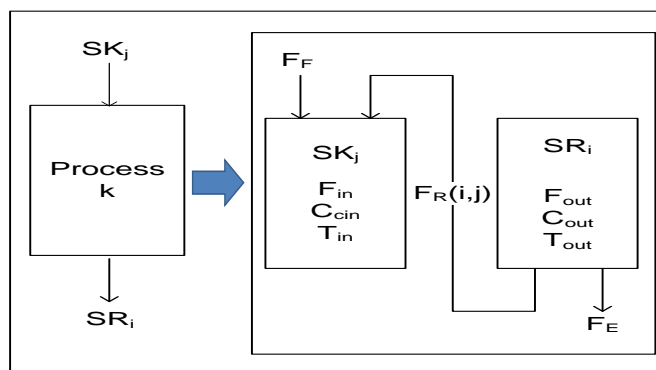


Figure 4-7-Superstructure générale d'un réseau d'eau [1]

Au sein de la superstructure, les sources en alimentation et les demandes en eau du procédé peuvent être couplées. L'eau fraîche n'est utilisée dans un procédé que lorsque toutes les sources ont été épuisées. De même, un courant non conforme aux contraintes définies est envoyé au système de traitement des eaux usées. La réutilisation d'un courant doit respecter les contraintes des équipements et du procédé de mise en pâte.

b) Formulation mathématique

La deuxième étape de la méthodologie consiste à formuler le problème mathématiquement comme suit: étant donné un ensemble d'unités comprenant des sources et demandes d'eau, lesquelles sont caractérisées par des débits, des températures et des concentrations en contaminant, l'objectif est de concevoir un réseau d'eau optimal. Un réseau d'eau est considéré comme étant optimal lorsque les consommations d'eau et d'énergie associées, ainsi que la complexité du réseau, sont réduites au maximum.

Les variables de décision considérées sont donc les courants d'eau caractérisés par un débit, une concentration en polluant et une température.

Une formulation multicritères (trois fonctions-objectifs) a été choisie pour décrire le problème d'optimisation des réseaux d'eau. Les critères considérés sont la consommation d'eau fraîche, la consommation d'énergie et la topologie du réseau. La consommation d'énergie est prise en

compte en considérant le potentiel de variation de température des courants d'eau et l'impact de cette modification sur la consommation thermique globale. La topologie du réseau fait référence au nombre de connexions existantes. La présence ou non d'une connexion est caractérisée par les variables binaires 0 ou 1. Les paramètres du problème, ou valeur fixées, sont les concentrations en polluant et températures des courants de procédé. Les contraintes sont les valeurs maximales autorisées pour chaque paramètre.

Les équations qui constituent le modèle présentées ci-dessous sont basées sur les lois de conservation des débits et de masse.

- Bilan sur les débits:

$$\sum_{i \in I} F_R(i, j) + F_F(j) = F_{SK}(j) \quad j \in J \quad (2)$$

$$\sum_{j \in J} F_R(i, j) + F_E(i) = F_{SR}(i) \quad i \in I \quad (3)$$

Selon les équations 2 et 3, pour un procédé j donné, le débit d'eau entrant est égal au débit d'eau sortant.

- Bilan sur la concentration en contaminant

$$\sum_{j \in J} F_R(i, j) * C_{SR}(s, i) + F_F(j) * C_F(s) = F_{SK}(j) * C_{SK}(s, j) \quad j \in J, \quad c \in C \quad (4)$$

L'équation 4 garantit que la concentration en contaminants pour un processus donné j ne dépasse pas la limite autorisée.

- Bilan d'énergie

$$F_F(j) * T_W(k) + F_R(i, j) * T_p(k) + Q_H(j) - Q_C(j) = T_P(j) * \left(\sum F_R(i, j) + F_E(i) \right) \quad (5)$$

L'équation 5 stipule que l'énergie d'entrée d'un procédé, plus utilité (chaude ou froide) doit être égale à l'énergie en sortie de procédé.

- Contraintes

$$F_R(i, j) < C_{Cmax_j^{in}} * F_R(i, j) \quad (6)$$

$$F_R(i, j) < C_{Cmax_j^{out}} * F_R(i, j) \quad (7)$$

Les équations 6 and 7 définissent les contraintes du procédé. Pour ce problème d'optimisation, les concentrations en sortie de procédés sont fixées à leur valeur maximum.

- Variables binaires

$$F_R(i, j) = Y(i, j) * M \quad (8)$$

Lors de la résolution du problème d'optimisation, la complexité du réseau est évaluée grâce à l'introduction de variables binaires présentées dans l'équation 7. M est « un grand nombre », de valeur très supérieure au débit massique de chaque courant.

Tel que formulé, le problème d'optimisation est un problème de type linéaire avec nombres entiers (MILP).

c) Résolution du problème multi-objectif

Le modèle formulé a été implanté au sein du logiciel GAMS (General Algebraic Modelling Systems) grâce au solveur COUENNE. La résolution se fait suivant la stratégie « epsilon contrainte ». Cette stratégie de résolution consiste à maximiser un ou plusieurs objectifs tandis qu'un autre est défini en tant que contrainte. Pour le problème formulé, l'énergie, représentée par

la température, est posée en tant que contrainte. Le problème devient un problème d'optimisation bi-objectif : il faut à la fois minimiser la consommation d'eau fraîche et minimiser le nombre de connexion. L'ensemble des solutions obtenues peut être représenté par un front de Pareto (Cf. Figure 4-8). Chaque solution du front de Pareto correspond à un réseau d'échangeur d'eau caractérisé par un nombre spécifique de connexions pour une consommation en eau donnée. La sélection du réseau optimal dépend de l'utilisateur.

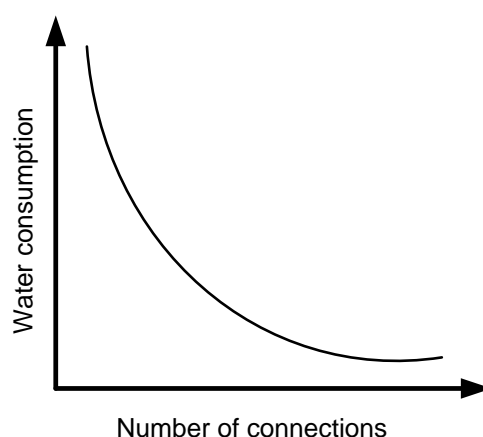


Figure 4-8- Front de Pareto représentant l'ensemble des solutions du problème

d) Sélection du réseau d'eau optimal

Le choix de la solution optimale dépend des préférences de l'utilisateur. Pour faciliter le processus, il est possible de recourir à des outils d'aide à la prise de décision (Multiple Choice Decision Making Tools), dont un certain nombre a été reporté dans la littérature [102].

Par la résolution du problème d'allocation des réseaux d'eau, on obtient un réseau optimisé en termes de consommation d'eau fraîche et qui de plus conduit à une réduction de consommation d'énergie. Il est toutefois possible de réduire davantage la consommation de vapeur avec une étape subséquente d'intégration énergétique.

4.3.2 Problème d'intégration énergétique

Nomenclature utilisée

$F_c(i)$	Cold stream calorific flowrate (kW/°C)
$F_f(j)$	Hot stream calorific flowrate (kW/°C)
$t_c(i, k)$	Temperature of cold stream j at the inlet of step k (°C)
$t_h(j, k)$	Temperature of hot stream i at the inlet of step k (°C)
$q(i, j, k)$	Exchanged energy between i and j at step k (kW)
$q_c(i)$	Exchanged energy between the cold stream i and the a hot utility (kW)
$q_h(j)$	Exchanged energy between the hot stream i and the a cold utility (kW)
$t_{cin}(i)$	Inlet temperature of cold stream i (°C)
$t_{hin}(j)$	Inlet temperature of hot stream i (°C)
$A_{Int(i, j, k)}$	Exchange area for matching streams i and j at step k (m ²)
$A_{uhc(j)}$	Exchange area for the matching hot streams j and a cold utility (m ²)
$A_{uch(i)}$	Exchange area for the matching cold streams i and a hot utility (m ²)
$Q_{tot_c(i)}$	Amount of heat exchanged for hot stream j (kW)
$Q_{tot_h(j)}$	Amount of heat exchanged for cold stream i (kW)
$z_{uh}(i)$	Existence of a heat exchanger between hot stream i and cold utility
$z_{uc}(j)$	Existence of a heat exchanger between cold stream i and cold utility
$z(i, j, k)$	Existence of a heat exchanger between hot stream i and cold stream j at step k
$dt(i, j, k)$	Temperature difference between cold stream i and hot stream j at step k (°C)
$hc(i)$	Heat transfer coefficient for cold stream j (kW/m ² °C)
$hh(j)$	Heat transfer coefficient for hot stream i (kW/m ² °C)

L'étape d'allocation des réseaux d'eau de la méthode d'optimisation présentée dans la partie précédente résulte en une réduction simultanée des consommations en eau et énergie du procédé. On note toutefois que la réduction de la consommation d'énergie (vapeur) est un effet collatéral résultant de l'objectif principal du réseau d'allocation d'eau. La récupération de chaleur peut être maximisée par une intégration énergétique.

a) Superstructure

La superstructure utilisée pour le problème d'intégration énergétique (Figure 4-9) est celle proposée par Yee et Grossman, 1990 [54].

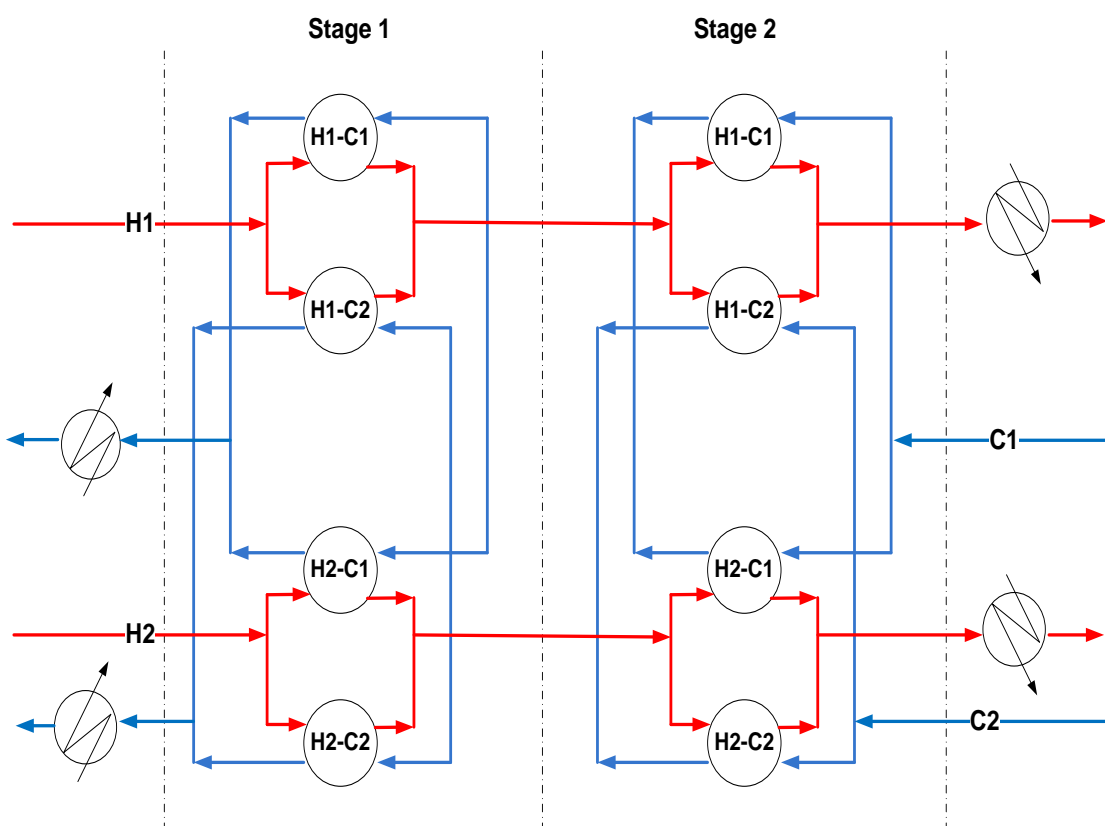


Figure 4-9- Superstructure d'un réseau d'échangeur de chaleur [54]

La superstructure proposée repose sur plusieurs hypothèses :

- Elle est composée de plusieurs intervalles de température,
- Un procédé est composé d'unités fonctionnant de façon isotherme,
- Le procédé fonctionne en mode stationnaire,
- L'intégration de chaleur se fait entre les courants et utilités qui sont de type « chauds » ou « froids »,
- L'intégration entre les différents courants peut se situer dans n'importe quel intervalle,
- La capacité calorifique des courants est considérée comme étant constante,
- Les échangeurs de chaleur au sein du procédé sont de type contre-courant.

b) Formulation mathématique

La formulation du problème proposée par Yee et Grossman permet d'aboutir à la conception d'un réseau d'échangeurs de chaleur satisfaisant les demandes en utilités du procédé et dont le coût est minimal. Il s'agit d'une formulation monocritère où toutes les variables sont ramenées à une fonction de coût. Les équations incluses dans le modèle sont décrites ci-après.

Bilans énergétiques des courants à l'étape k

$$F_h(i) * (t_h(i, k) - t_h(i, k + 1)) = \sum_j q(i, j, k) \quad (9)$$

$$F_c(j) * (t_c(j, k) - t_c(j, k + 1)) = \sum_i q(i, j, k) \quad (10)$$

Bilans énergétiques des courants incluant les utilités

$$F_h(i) * (t_h(i, k) - t_{hout}(i)) = q_c(i) \quad (11)$$

$$F_c(j) * (t_{cout}(j) - t_c(j, k)) = q_h(j) \quad (12)$$

Équations d'affectation des températures

$$thin(i) = th(i, k) \quad (13)$$

$$tcin(j) = tc(j, k) \quad (14)$$

Calcul des aires d'échanges

$$A_{Int(i,j,k)} = \frac{q(i,j,k) * (\frac{1}{hc(i)} - \frac{1}{hh(j)})}{\left((dt(i,j,k) * dt(i,j,k+1) * \frac{dt(i,j,k) + dt(i,j,k+1)}{2}) \right)^{1/3}} \quad (15)$$

$$A_{uch(j)} = \frac{qh(j) * (\frac{1}{hc(j)} - \frac{1}{huh})}{\left((tuhin - tcout(j)) * dtuh(j) * \frac{(tuhin - tcout(j)) + dtuh(j)}{2} \right)^{1/3}} \quad (16)$$

$$A_{uhc(i)} = \frac{qc(i) * (\frac{1}{hh(i)} - \frac{1}{huc})}{\left((thout(i) - tucin) * dtuc(i) * \frac{(thout(i) - tucin) + dtuc(i)}{2} \right)^{1/3}} \quad (17)$$

Contraintes logiques attestant de l'existence d'un échangeur de chaleur

$$q(i, j, k) - \min(Q_{tot_{h(i)}}, Q_{tot_{c(j)}}) * z(i, j, k) \leq 0 \quad (18)$$

$$qh(j) - Q_{tot_{c(j)}} * zuh(j) \leq 0 \quad (19)$$

$$qc(i) - Q_{tot_{h(i)}} * zuc(i) \leq 0 \quad (20)$$

Le problème d'optimisation est un problème de type non-linéaire avec nombres entiers (MINLP), qui a été implanté au sein du logiciel GAMS et est résolu grâce au solveur COIN-COUENNE.

c) Résolution du problème

Le problème tel que formulé par Yee et Grossman, 1990 [54] est dit « monocritère » ou la fonction-objectif est la minimisation du coût. Celui-ci étant fonction du nombre d'échangeurs de chaleur, de leur aire d'échange et de la consommation en utilité chaude et froide. Il est toutefois possible de modifier le problème pour avoir une formulation multicritères. Dans le cas présent, les différents éléments qui constituent le coût sont considérés séparément. Cette formulation du problème donne plus de flexibilité aux utilisateurs, car ils peuvent influencer la décision au cours de l'étape de résolution. Une telle formulation peut être résolue à l'aide de méthodes interactives telle que NIMBUS.

La méthodologie d'optimisation combinée eau et énergie développée permet d'obtenir une bioraffinerie intégrée.

4.4 Étude de cas

Le cas considéré dans cette thèse est une bioraffinerie intégrée pour la valorisation des hémicelluloses. L'usine hôte de P&P est un procédé Kraft produisant de la pâte soluble. Deux options de procédés de conversion de la biomasse ont été considérées : une pour la production de furfural (conversion chimique) et une pour la production de bioéthanol (conversion biochimique). La bioraffinerie intégrée comprend également une unité de gazéification de la biomasse et une unité de polygénération. Trois options ont été considérées pour l'utilisation du gaz de synthèse au sein du complexe : il peut être utilisé soit comme substitut du gaz naturel dans le four à chaux du procédé Kraft soit pour la production de vapeur et électricité via une turbine soit, vendu pour la production de produits dérivés à haute valeur ajoutée.

4.4.1 L'usine de pâtes et papiers réceptrice

L'usine de P&P réceptrice considérée dans cette étude est une usine de pâte soluble et est une variation du procédé Kraft. La pâte soluble est une pâte chimique à haute pureté en cellulose (> 95%) utilisée comme matière première dans la fabrication de produits tels que la rayonne, la cellophane ou encore l'acétate de cellulose. La pâte dissoute peut être produite par le procédé Kraft grâce à l'addition d'une étape de pré-hydrolyse pour extraire les hémicelluloses contenues dans le bois avant l'étape de cuisson. Un diagramme du procédé de l'usine de pâte soluble considérée est représenté à la Figure 4-10.

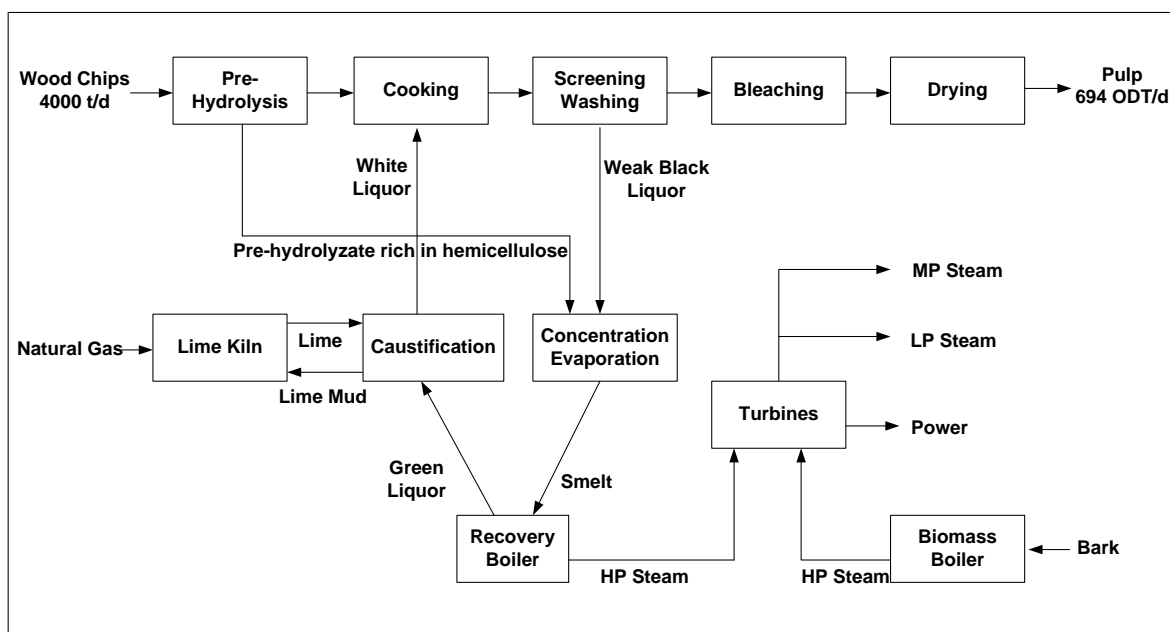


Figure 4-10-Diagramme d'écoulement de l'usine de P&P [100]

Avant l'étape d'extraction des hémicelluloses, les copeaux de bois alimentés au procédé sont traités avec de la vapeur pour éliminer les impuretés. Les méthodes couramment appliquées pour récupérer les hémicelluloses sont l'extraction à l'eau chaude, l'explosion à la vapeur, l'extraction sous conditions acides ou alcalines. L'extraction à la vapeur et à l'eau chaude sont les méthodes les plus utilisées dans les usines de pâte dissoute. Environ 40% des hémicelluloses contenues dans les copeaux de bois sont extraites lors de l'étape de pré-hydrolyse. Deux courants distincts sont créés lors de l'étape de pré-hydrolyse: un courant riche en hémicelluloses et un courant riche en cellulose.

Le courant riche en cellulose est envoyé vers les lessiveurs, où les fibres cellulosiques sont séparées de la lignine pour former la pâte. La délignification de la pâte est effectuée à 170 °C en utilisant de la liqueur de cuisson (liqueur blanche), composée d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S). Après la cuisson, la pâte brune est lavée pour séparer les fibres de cellulose de la liqueur de cuisson résiduelle (liqueur noire) et enfin blanchie pour dissoudre la lignine résiduelle avant d'être pressée et séchée. La liqueur noire faible en sortie de l'étape de lavage contient environ 15 % des matières en suspension. Elle est concentrée dans des évaporateurs à effets multiples pour atteindre 70 % de matières solides en suspension. Cette liqueur concentrée est ensuite brûlée dans la chaudière de récupération pour produire de la vapeur. Les produits chimiques inorganiques résiduels sont récupérés, caustifiés, régénérés puis réutilisés pour la délignification. La chaudière de récupération produit de la vapeur à haute pression (426 °C, 6000 kPa), laquelle est envoyée dans une turbine où elle est détendue à moyenne pression (338 °C, 1170 kPa) et à basse pression (270 °C, 480 kPa). Pour satisfaire les besoins en énergie de l'usine, de la vapeur supplémentaire est produite dans une chaudière à bois.

Le courant riche en hémicellulose généré lors de l'étape d'hydrolyse est normalement mélangé à la liqueur noire résiduelle et brûlé pour produire de l'énergie. Ce courant contient des sucres C5 et C6, de la lignine et des acides organiques dissout et peut être utilisé pour la production de produits à haute valeur ajoutée. Cette possibilité a motivé le choix d'une usine de pâte dissoute comme hôte pour le développement d'une bioraffinerie intégrée.

Un modèle de l'usine a été simulé à l'aide du logiciel ASPEN Plus. Ce modèle de référence est représentatif des usines Kraft canadiennes en termes de capacité de production, de

consommation et de production des utilités mais aussi en termes d'équipements utilisés dans les différentes étapes de fabrication de la pâte. Le développement d'un modèle de référence est essentiel au développement d'une industrie Canadienne de bioraffinage forestier puisqu'il permet aux usines d'évaluer leur potentiel d'intégration du bioraffinage forestier.

4.4.2 Bioraffinerie intégrée pour la production de furfural ou d'éthanol

Deux produits, l'éthanol et le furfural, ont été considérés afin d'évaluer la faisabilité techno-économique du concept de bioraffinerie intégrée. Les deux produits sont obtenus à partir de la fraction hémicellulosique extraite lors de l'étape de préhydrolyse du procédé de fabrication de la pâte dissoute.

L'éthanol est produit industriellement à partir d'éthylène. L'éthanol produit à partir de biomasse lignocellulosique présente de nombreux avantages : il peut être utilisé comme biocarburant en mélange avec de l'essence, et contrairement au bioéthanol produit à partir de biomasse agricole tels que le maïs, la production d'éthanol lignocellulosique n'entraîne aucun conflit entre besoins énergétiques versus besoins alimentaires de la population. De plus, il présente également un bilan environnemental positif car il peut être produit à partir des déchets de divers secteurs industriels et que bien que les différentes étapes de conversion de la biomasse en éthanol émettent des GES, son utilisation comme substitut partiel aux combustibles fossiles permet de les réduire de manière significative.

Un procédé de production de bioéthanol à partir de biomasse inclut quatre étapes :

- une étape de prétraitement de la biomasse au cours de laquelle les composants de la matière lignocellulosique sont séparés par une action mécanique, thermique ou chimique. Les principales techniques d'extraction rapportées dans la littérature sont l'extraction sous condition proche du neutre, l'extraction à l'eau chaude, l'extraction en milieu alcalin, l'extraction enzymatique et l'extraction sous condition acide,
- une étape d'hydrolyse au cours de laquelle les oligomères d'hémicelluloses sont convertis en sucres fermentables. L'hydrolyse acide et l'hydrolyse enzymatique

sont les deux procédés de base les plus utilisés. A noter qu'une étape de détoxification/conditionnement est nécessaire après l'étape d'hydrolyse pour supprimer les inhibiteurs de fermentation,

- l'étape d'hydrolyse est suivie d'une étape de fermentation des sucres pour produire l'éthanol,
- la dernière étape du procédé consiste en une concentration et purification du produit afin d'obtenir du bioéthanol au degré de pureté désiré. La distillation est ici utilisée pour séparer l'éthanol de l'eau : le mélange eau-éthanol formant un azéotrope, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour atteindre une pureté proche de 99,99%, tels que les procédés de distillation azéotropique ou de séparation membranaire par exemple.

Le bioéthanol, et plus largement les biocarburants, constituent une première phase dans l'implantation et le développement du bioraffinage. Toutefois l'avenir ne se situe pas vers les produits courants mais plutôt vers les produits dits de spécialité [103]. La différence majeure entre les deux étant que les premiers sont produits en grande quantité et qu'ils répondent à des standards bien précis. Les produits courants tels que le bioéthanol sont fabriqués par de nombreux fournisseurs et auront peu de valeur ajoutée pour la bioraffinerie intégrée. Les produits chimiques de spécialité sont en revanche produits en petite quantité mais ont une plus haute valeur ajoutée. C'est le cas du furfural.

Le furfural est un aldéhyde aromatique ayant la structure cyclique du furane, de formule chimique $C_5H_4O_2$. Industriellement, le furfural est utilisé comme solvant dans l'industrie pétrochimique, il permet de séparer les diènes des autres hydrocarbures. C'est également un réactif de base pour la synthèse de nombreux produits chimiques tels que le furane, le tétrahydrofurane, le méthylfurane, l'acétylfurane, le furfurylamine, et l'acide furoïque [104].

Le furfural est fabriqué presque exclusivement à partir de résidus agricoles et le plus gros pays producteur est la Chine. Le furfural est un produit dit de « niche » caractérisé par un petit marché (365 000 t/an en 2007) pour un prix de vente élevé (de 1500 à 1800\$/t), ce qui en fait un produit plus attrayant d'un point de vue économique que l'éthanol cellulosique, vendu autour de 500-600\$/tonne [25].

Le furfural est produit à partir des pentosanes contenus dans la biomasse qui sont hydrolysés en pentoses par catalyse acide aqueuse :



Le pentose est ensuite déshydraté en furfural. Le procédé industriel comprend également une étape de purification du produit final par distillation azéotropique.



En plus du furfural, de petites quantités d'acides carboxyliques (acide acétique et acide formique) sont produites pendant l'étape d'hydrolyse.

4.4.3 Implantation d'un gazéificateur de biomasse

Pour répondre aux spécifications d'une bioraffinerie intégrée et verte, une unité de gazéification de la biomasse ainsi qu'une pompe à chaleur sont implémentées. La gazéification est un procédé de décomposition de la biomasse en gaz de synthèse composé d'un mélange de CO, H₂, CO₂ et CH₄. Un procédé de gazéification de la biomasse se décompose en trois étapes successives :

- prétraitement de la biomasse,
- gazéification de la biomasse,
- nettoyage du gaz de synthèse.

Durant l'étape de prétraitement, l'humidité de la biomasse est réduite de 50-55 % à 10-15 % en poids. La biomasse passe par trois transformations successives durant l'étape de gazéification :

- La pyrolyse qui est une dégradation thermique de la biomasse libérant du gaz et une matrice solide sous forme de goudron (tar),
- L'oxydation partielle, dans laquelle du CO₂ et H₂O sont produits,

- La gazéification durant laquelle l'hydrocarbure réagit avec le carbone et la vapeur d'eau pour produire du CO et de H₂.

La dernière étape du procédé est une étape de nettoyage au cours de laquelle le gaz de synthèse formé est purifié par une série d'opérations d'absorption- désorption.

Le gazéificateur de biomasse joue un rôle important puisque permettant la production du gaz de synthèse utilisable en remplacement du combustible fossile généralement du gaz naturel utilisé dans le four à chaux de l'usine de P&P. La suppression du combustible fossile utilisé sur le site justifie l'appellation verte de la bioraffinerie intégrée. Il est également possible d'utiliser le gaz de synthèse pour produire de la vapeur et de l'électricité via une turbine ou encore comme matière première pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée. Bien que ces deux options ne permettent pas d'atteindre les spécifications requises pour développer une bioraffinerie intégrée et verte, elles peuvent néanmoins représenter un avantage économique qu'il y a lieu d'évaluer pour déterminer la faisabilité du concept de bioraffinerie intégrée et verte (Cf. Figure 4-11).

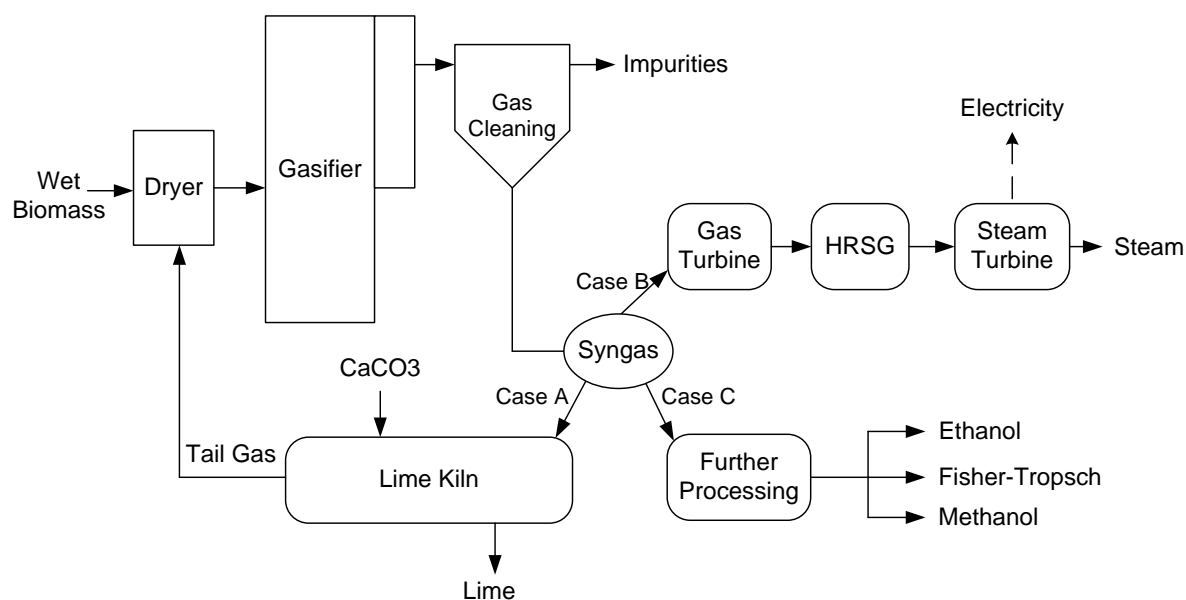


Figure 4-11- Production de gaz de synthèse dans le contexte de la bioraffinerie intégrée et verte
[100]

4.4.4 Polygénération et applications potentielles

Une bioraffinerie intégrée et verte comprend également une unité de polygénération composée d'une pompe à chaleur permettant de produire de la chaleur et du froid utilisable sur le site (Cf. Figure 4-12).

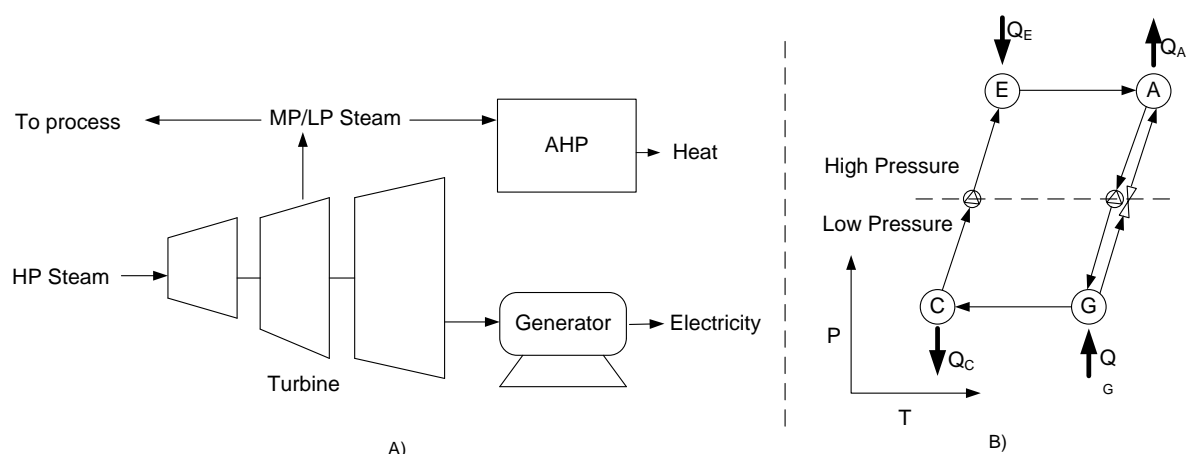


Figure 4-12- Représentation schématique d'une unité de polygénération [100]

Dans la production de furfural ou d'éthanol, l'étape de purification du produit pour le concentrer à un degré de pureté désiré par distillation est de loin l'étape la plus énergivore. Une manière de réduire la consommation d'énergie d'une tour à distiller consiste à implanter une pompe à absorption pour récupérer la chaleur du condenseur et la fournir au rebouilleur.

4.5 Faisabilité techno-économique

4.5.1 Intégration matière et énergie

a) Optimisation combinée eau et énergie de la bioraffinerie intégrée

L'intégration de technologies de conversion de la biomasse dans l'usine de pâte soluble place une demande supplémentaire sur les unités de production d'utilités et de traitement des eaux usées existants. L'extraction des hémicelluloses contenues dans le bois avant l'étape de cuisson a un impact sur le débit et la valeur calorifique de la liqueur noire : l'usine consomme

alors moins de vapeur dans la section d'évaporation du procédé, diminution de 13% de la demande car le débit de liqueur noire à concentrer est moins important, mais voit sa production de vapeur grâce à la chaudière de récupération réduite de 20%.

La méthodologie d'optimisation combinée eau et énergie permet de suffisamment réduire la consommation d'eau et d'énergie de la bioraffinerie intégrée de manière à ce que l'usine de P&P puisse produire l'énergie nécessaire au fonctionnement des procédés du complexe intégré. La méthodologie a été appliquée au cas d'une bioraffinerie des hémicelluloses pour la production de furfural et d'éthanol.

La figure Figure 4-13 donne un exemple de résultats obtenus lors de la résolution du problème d'allocation des réseaux d'eau pour une bioraffinerie intégrée du furfural. Les solutions obtenues, présentées sous forme de front de Pareto, sont équivalentes d'un point de vue mathématique. C'est à l'utilisateur de déterminer la solution optimale en se basant sur ses connaissances, aussi bien du procédé que des principes de bases d'ingénierie. Il est également possible de recourir à un outil d'aide à la prise de décision tel que l'analyse « Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution » dit TOPSIS. La solution optimale sélectionnée grâce à l'analyse TOPSIS correspond à un réseau d'eau incluant 23 connections et consommant 1947 t/h d'eau fraîche (RK1 sur la figure). Il y a donc une alternance entre l'intervention de l'ingénieur et la phase d'automatisation, le principal avantage étant l'obtention d'une solution pratique qui correspond à la réalité industrielle.

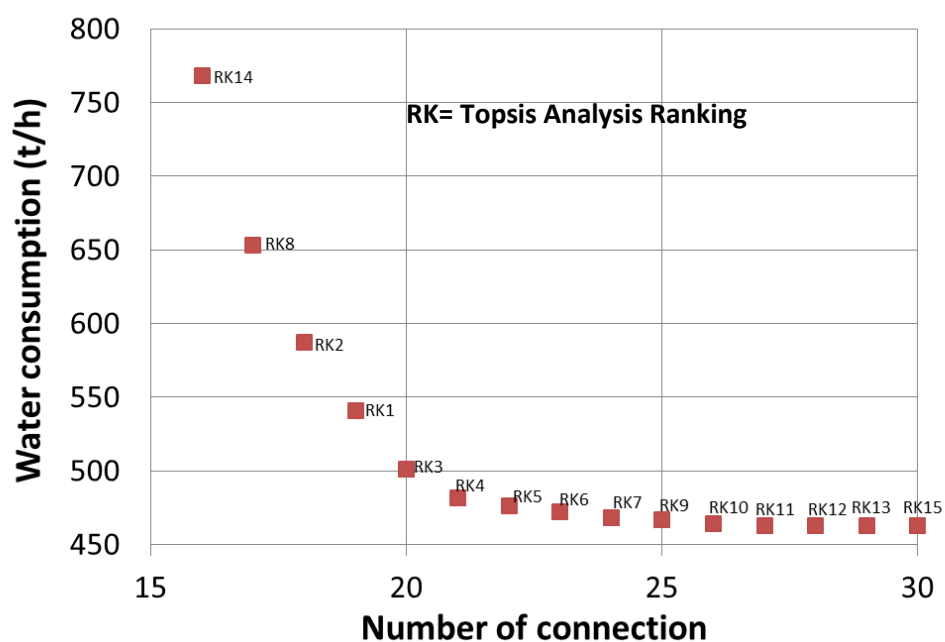


Figure 4-13- Exemple de solutions obtenues pour le problème d'allocation des réseaux d'eau [1]

Le Tableau 4-1 résume les résultats obtenus lors de la résolution du problème d'allocation des réseaux d'eau pour les deux études de cas considérées.

Tableau 4-1- Exemple de résultatsobtenus avec la méthodologie d'optimisation proposée

	Economies réalisées	
	Furfural	Ethanol
Consommation de vapeur (MW)	10-23%	10-18%
Consommation d'eau (t/d)	19-40%	21-42%
Production d'effluent (t/d)	20-31%	23-32%

Grâce aux économies réalisées, l'usine de P&P est en mesure de fournir l'énergie requise par l'implantation de procédés de bioraffinage.

b) Implantation d'une unité de gazéification de la biomasse

L'étude réalisée démontre également qu'il est possible d'implanter une unité de gazéification de la biomasse pour produire du gaz de synthèse utilisé en remplacement du gaz naturel dans le four à chaux de l'usine Kraft (Case A). Toutefois compte tenu de la faible capacité calorifique du gaz de synthèse par rapport au gaz naturel, il faudrait environ 7 fois plus de gaz de synthèse que de gaz naturel pour produire la même chaleur ce qui excéderait la capacité du four à chaux.

Une option plus intéressante serait d'utiliser le gaz de synthèse soit pour la production de vapeur et électricité via une turbine (Case B) soit pour la synthèse de produit chimique à haute valeur ajoutée (Case C).

Ces deux options bien que plus attrayante d'un point de vue économique ne correspondent pas à la définition d'une bioraffinerie intégrée et verte puisque le combustible fossile utilisé sur site n'est pas remplacé par un biocarburant. Les résultats de l'implantation de l'unité de gazéification sont présentés dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2- Résumé des résultats des différents scénarios d'implantation du gazéificateur de biomasse [100]

	Base Case	Case A	Case B	Case C
Current bark to boiler (t/d)	644	—	—	—
Wood to gasifier (t/d)	—	644	644	644
Air to gasifier (t/d)	—	776	776	776
Syngas produced (t/d)	—	345	345	345
Gas ¹ to lime kiln (t/d)	41	345	41	41
Air to lime kiln (t/d)	800	595	800	800
HHV dry (MJ/kg)	52	6,5	52	52
Heat supplied to Lime kiln (MW)	24	26	23	23
Bark boiler steam production (MW)	82	—	—	—
IGGC steam production (MW)	—	—	134	—
Electricity generation (MW)	18	18	22	18

c) Implantation d'une unité de polygénération

Enfin, l'étude réalisée sur les possibilités d'implanter une pompe à chaleur pour réduire la consommation des tours à distiller pour la purification du furfural et de l'éthanol démontre qu'il est possible de réduire la consommation de vapeur des colonnes à distiller de l'usine de furfural et de l'usine d'éthanol respectivement de 41 et 43%.

4.5.2 Analyse économique

Les configurations évaluées pour la bioraffinerie intégrée et verte sont présentées Figure 4-14. Ces configurations ont été sélectionnées pour illustrer les différences entre produit de commodité

¹ Natural gas or syngas from the gasifier

(éthanol) et produits de spécialité (furfural), ainsi que le meilleur choix à faire entre indépendance énergétique et flexibilité de production.

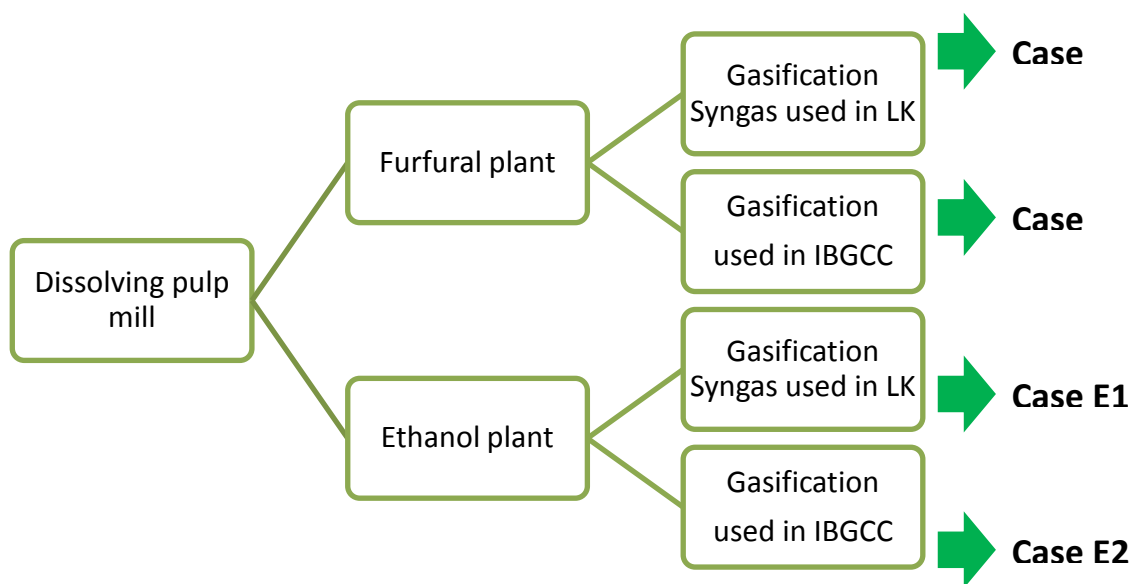


Figure 4-14- Configurations considérées pour l'évaluation techno-économique

Les diagrammes d'écoulement des trois configurations possibles pour chaque produit généré à partir des sucres sont illustrés par les figures (Cf. Figure 4-15, Figure 4-16, Figure 4-17). L'usine de pâte dissoute considérée dans cette étude produit 694 t/j de pâte. Le courant d'hémicelluloses extrait durant l'étape de pré-hydrolyse permet de produire 32 t/j de furfural ou 15 t/j d'éthanol.

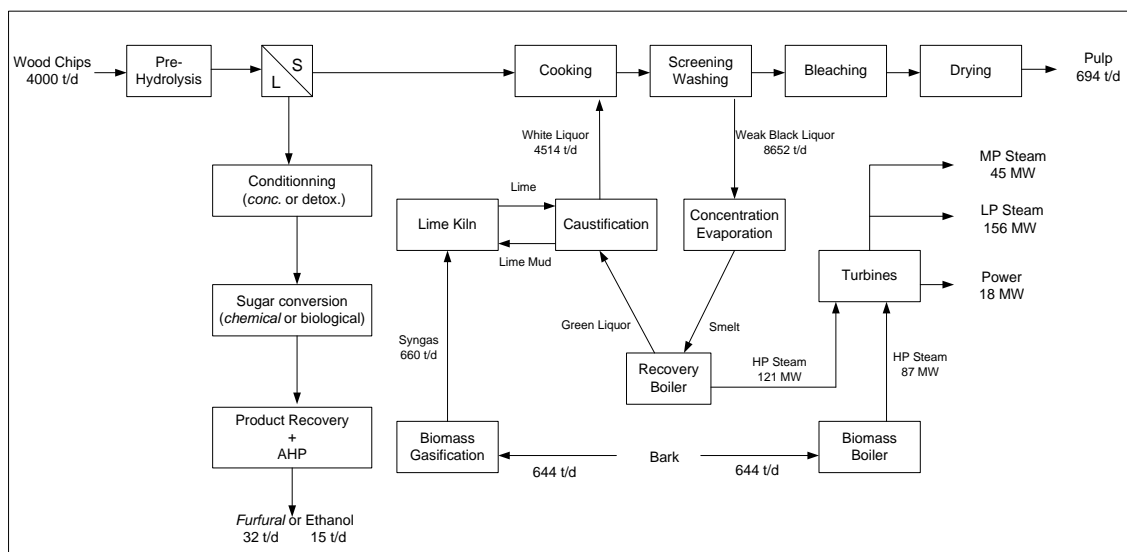


Figure 4-15- Représentation du diagramme d'écoulement cas E1 et F1

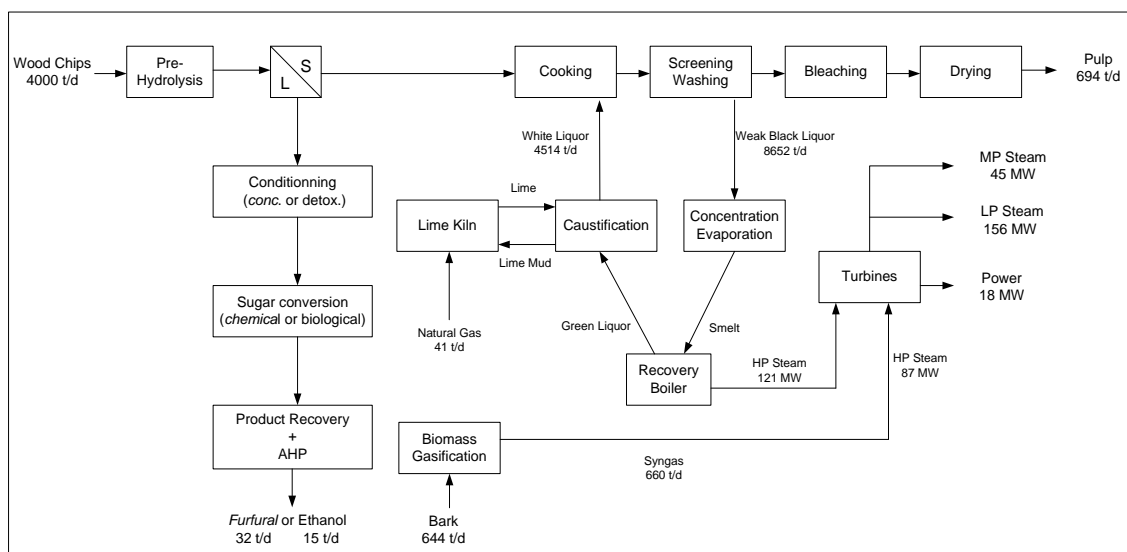


Figure 4-16- Représentation du diagramme d'écoulement cas E2 et F2

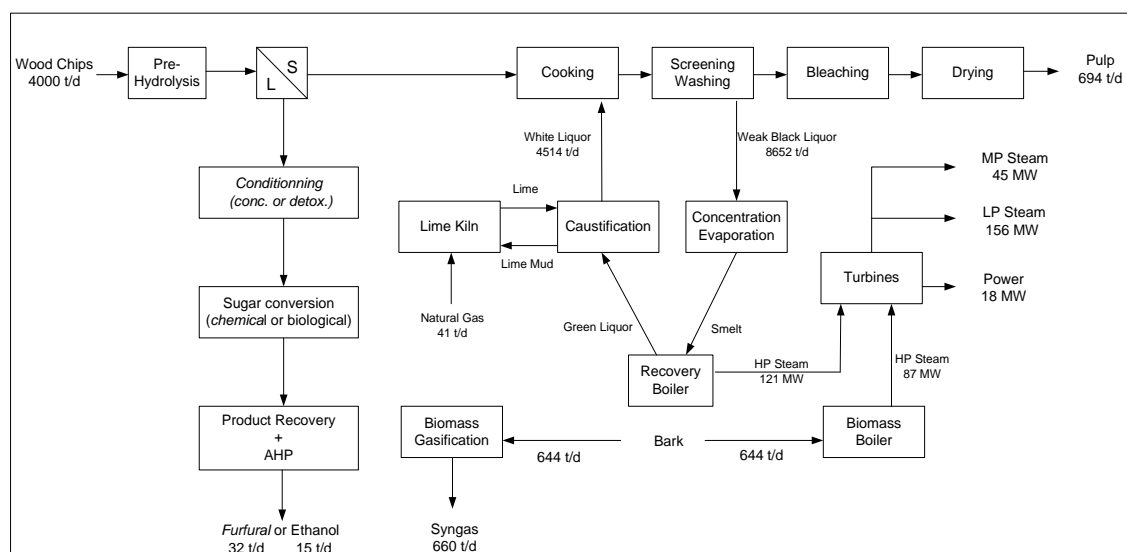


Figure 4-17- Représentation du diagramme d'écoulement cas E3 et F3

Le développement d'une bioraffinerie intégrée et verte requiert la modification de l'usine réceptrice ainsi que les investissements dans de nouveaux équipements et matériels. Les coûts d'investissement comprennent l'installation de l'usine de bioraffinerie, la tuyauterie et les échangeurs de chaleur pour le développement d'un réseau d'échangeur de chaleur et d'eau inter-usine ainsi que pour l'installation d'une unité de gazéification de la biomasse et d'une pompe à chaleur.

Le coût en capital requis pour les différentes configurations étudiées est présenté à la Figure 4-18. Les configurations E1 et F1 sont celles qui nécessitent le moins d'investissement car il n'y a pas besoin d'investir dans les unités de cogénération.

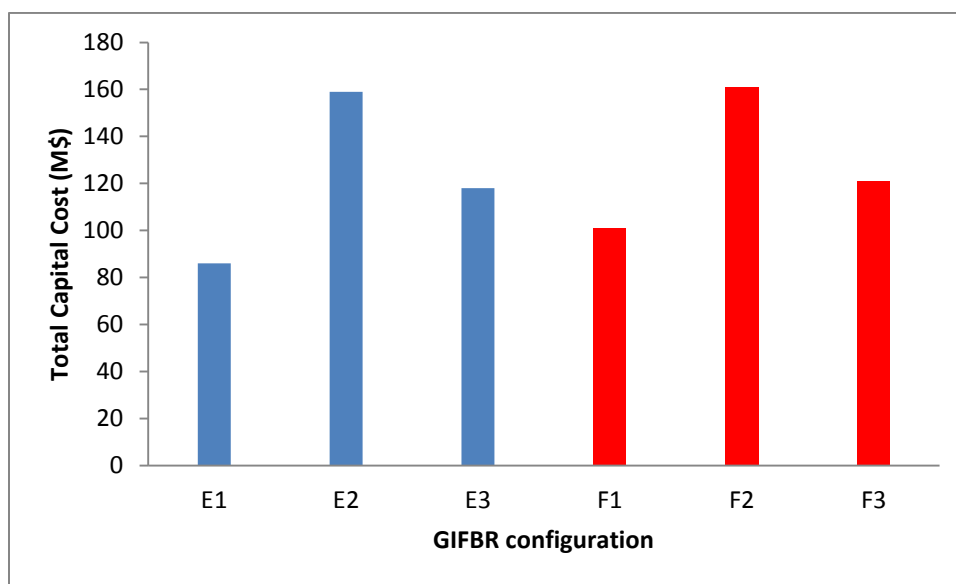


Figure 4-18- Représentation du coût en capital pour chaque configuration de bioraffinerie intégrée

Les revenus générés par chaque configuration sont présentés Figure 4-19. Les configurations F2 et F3 sont celles qui génèrent le plus de revenus. Ceci est dû d'une part au prix de vente élevé du furfural en comparaison avec le prix de vente de l'éthanol, d'autre part la vente du gaz de synthèse ou d'électricité est économiquement plus avantageuse que les économies potentielles réalisées en substituant le gaz naturel du four à chaux par du gaz de synthèse.

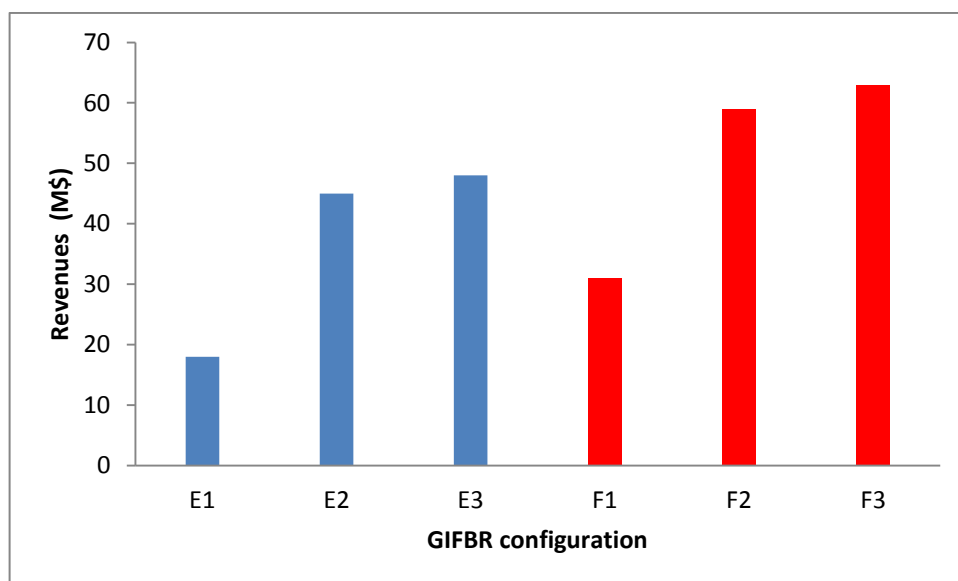


Figure 4-19- Représentation des revenus espérés pour chaque configuration de bioraffinerie intégrée

Le taux de rendement acceptable minimal (TRAM) ayant été fixé à 10%, toutes les configurations, excepté la configuration E1, sont acceptables. Les TRI, pour les configurations où du furfural est produit sont les plus élevés et semblent donc être des options à privilégier. Une bioraffinerie intégrée et verte des hémicelluloses qui produit de l'éthanol n'est pas une option économiquement viable. Cette option est rentable dans le cas du furfural mais les revenus sont plus importants lorsque le gaz de synthèse produit par l'unité de gazéification est utilisé pour d'autres applications que celles de substituer le gaz naturel utilisé dans le four à chaux de l'usine de P&P.

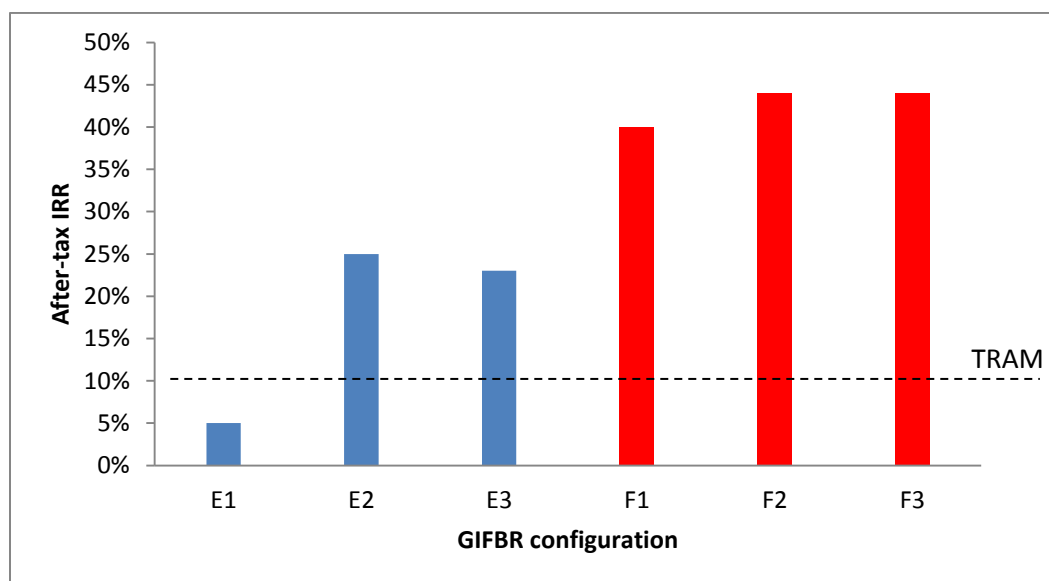


Figure 4-20- Représentation du taux de rendement interne pour chaque configuration de bioraffinerie intégrée

4.5.3 Analyse de sensibilité

Les paramètres pris en compte lors de l'évaluation économique étant incertains, une analyse de sensibilité est nécessaire pour juger de la robustesse du concept de bioraffinerie intégrée et verte et éliminer les options non rentables. L'impact de la variation des prix de vente des produits, du coût en capital, du montant du fond de roulement et des coûts d'exploitation sur le TRI ont été évalués. L'évolution du marché de l'énergie est également incluse dans l'analyse et prend en compte la volatilité du prix de vente des combustibles fossiles et l'implantation d'une taxe carbone et ce pour la bioraffinerie intégrée et verte pour la production de furfural. L'analyse précédente ayant démontré que la bioraffinerie intégrée et verte pour la production d'éthanol n'était pas rentable.

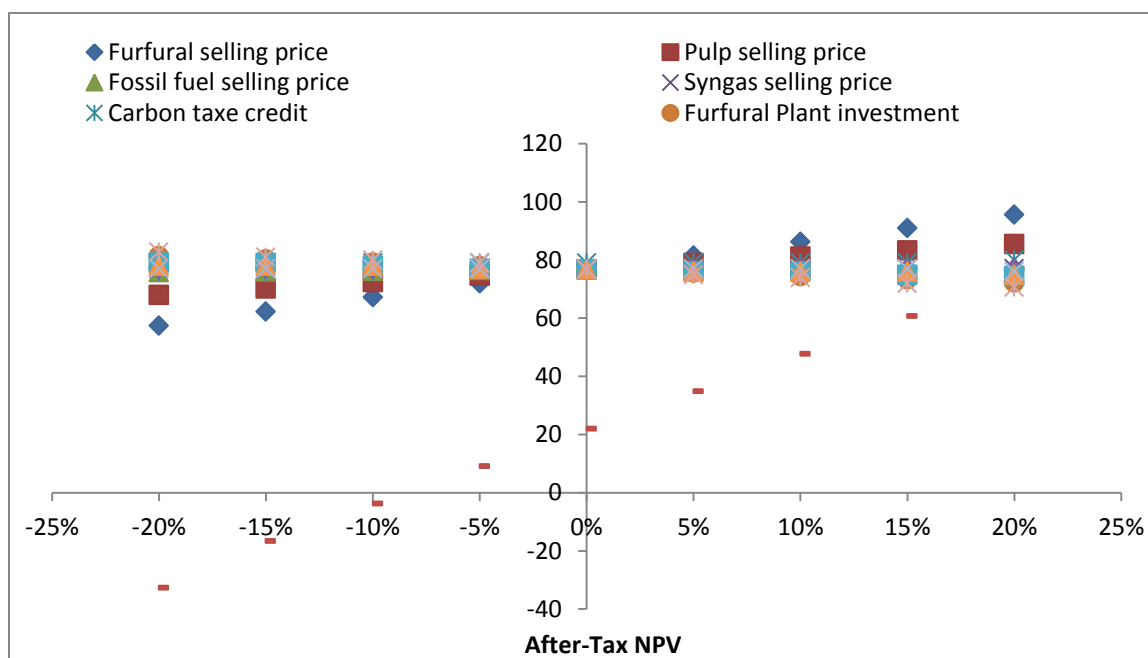


Figure 4-21- Représentation de l'influence de certains paramètres sur le taux de rendement interne

Les résultats démontrent que le seul paramètre qui affecte de façon marginale la profitabilité de la bioraffinerie intégrée et verte est la disponibilité de capitaux propres. Le ratio emprunt/capitaux propres doit être supérieur à 0.3 pour que la bioraffinerie intégrée et verte soit rentable.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Faisabilité du concept proposé

Trois volets ont été analysés pour démontrer la faisabilité du concept de bioraffinerie intégrée et verte : l'aspect technique, économique et environnemental. Les travaux réalisés démontrent que le concept de bioraffinerie intégrée est faisable sous certaines conditions.

5.2 Faisabilité technique

L'analyse effectuée démontre que le concept de bioraffinerie intégrée et verte (pas de combustible fossile utilisé dans le four à chaux de l'usine Kraft receptrice) est un concept techniquement faisable si une intégration optimale en termes de matière et d'énergie est réalisée entre les différents consituants du complexe. L'hypothèse de base est que les technologies implantées ont atteint un niveau de développement suffisant c'est-à-dire qu'elles ont atteint l'échelle commerciale ou pilote.

Une bioraffinerie intégrée et verte basée sur l'extraction et la valorisation des hémicelluloses est particulièrement justifiée dans le cadre d'une usine de pâte dissoute où ce courant est considéré comme un déchet utilisé à des fins énergétique. Une telle plateforme pourrait également être justifiée dans le cas d'une conversion d'un procédé de mise en pâte Kraft traditionnelle en usine de pâte dissoute.

Le développement d'une bioraffinerie intégrée et verte basée sur l'extraction et la valorisation de la lignine n'ont pas été explorées dans cette étude. Cette option pourrait être envisagée puisque des technologies commerciales existent et le marché des produits de la lignine est en expansion.

La chaîne d'approvisionnement et de distribution des matières premières et produits finis ne fait pas partie de cette étude. On fait l'hypothèse que la gestion de la chaîne d'approvisionnement et de distribution est optimale et que celle-ci a été considérée dans le choix de l'usine de P&P et des technologies de conversion de la biomasse.

L'implantation d'une unité de gazéification de la biomasse pour la production de gaz de synthèse qui sera utilisée pour remplacer le gaz naturel du four à chaux de l'usine de P&P est techniquement faisable moyennant des modifications d'équipement et de conditions opératoires du système en place.

L'implantation d'une pompe à chaleur pour réduire la consommation d'énergie des colonnes à distiller des bioraffineries produisant du furfural et de l'éthanol est également techniquement faisable. Une attention particulière doit cependant être accordée à la stratégie d'implantation en tenant compte du point de pincement thermique du procédé.

5.3 Faisabilité économique

Les résultats obtenus démontrent que le concept de bioraffinerie intégrée et verte est économiquement viable lorsque le produit principal issu de la valorisation des hémicelluloses est un produit de spécialité et non de commodité. L'analyse démontre aussi clairement que bien que le concept de bioraffinerie intégrée et verte (gaz de synthèse utilisée en remplacement du gaz naturel dans le four à chaux de l'usine de P&P) soit techniquement et économiquement faisable, ce n'est pas la meilleure option d'un point de vue économique. La diversification de la gamme de produits via la production d'électricité, de vapeur ou de produits chimiques constitue une meilleure option sur le court terme. Cette configuration confère de plus une certaine flexibilité vis-à-vis des fluctuations des marchés. La production peut être orientée selon le jeu de l'offre et la demande via une maîtrise de la chaîne logistique d'approvisionnement.

Un changement de politique ainsi qu'une évolution du marché des matières fossiles pourrait modifier ces conclusions. Les résultats de l'analyse de sensibilité tendent à démontrer que la capacité de financer le développement d'une bioraffinerie intégrée par des capitaux propres plutôt que par de l'emprunt est un paramètre vital à la viabilité économique du concept. Le recours à des partenariats semble donc être indispensable pour garantir la viabilité du concept.

Pour le développement de la bioraffinerie intégrée verte, le cheminement privilégié était de partir de la matière première disponible, d'évaluer les technologies existantes puis de

sélectionner un produit à commercialiser. Un cheminement plus approprié serait d'identifier le produit en premier puis de déterminer la combinaison procédé-matière première.

5.4 Aspect environnemental

Le développement d'une bioraffinerie intégrée et verte s'ancre dans un contexte de développement durable. A ce titre, une attention particulière est accordée à l'empreinte écologique d'un tel concept. La substitution du gaz naturel utilisé dans le four à chaux par du gaz de synthèse permet non seulement d'éliminer l'utilisation de combustible fossile utilisé sur le site mais a également un impact sur les émissions de GES. Il est possible de réduire les émissions de 38 000 tCO₂ par an. L'intégration matière et énergie du complexe est également poussée à son maximum, cette intégration optimale des deux entités permet de réduire la consommation d'eau et la production d'effluents.

5.5 Lignes directrices de développement

La démonstration de la faisabilité technique et économique et des avantages du concept de bioraffinerie intégrée et verte ne constitue que la première étape dans le développement d'un tel complexe autour d'une usine de P&P canadienne. Un guide d'implantation décrivant en détails les étapes à réaliser sous forme de lignes directrice de développement d'une bioraffinerie intégrée et verte et également nécessaire. Trois étapes sont ainsi recommandées.

5.5.1 Vision

La première étape dans le développement d'une bioraffinerie intégrée et verte est d'identifier les opportunités, qu'elles soient techniques (déchet de l'usine valorisable, limite du procédé (bottleneck), etc), économiques (émergence d'un nouveau marché, restructuration d'un marché existant, etc), ou politiques (subventions gouvernementales, implantation d'une taxe carbone, etc).

5.5.2 Étude de faisabilité

La deuxième étape est d'évaluer la faisabilité techno-économique du concept de bioraffinerie intégrée choisie en tentant de répondre à des questions essentielles telles que « Où ? Quoi ? Comment ? A quel coût ? Quels seront les revenus ? ».

5.5.3 Implantation par étapes

Une fois la faisabilité technico-économique déterminée, on doit élaborer un plan de développement de la bioraffinerie intégrée. Une stratégie de développement par étape a été proposée. Deux types de bioraffinerie intégrée peuvent être différenciés :

- la bioraffinerie intégrée axée sur la diversification du portefeuille de produit. Par exemple on peut envisager des produits papetiers, un produit de spécialité tel que le furfural et des produits énergétiques tels que de l'électricité et de la chaleur. Cette configuration ne répond pas forcément aux spécifications de la bioraffinerie verte, l'élimination de toute source de combustible fossile sur site n'étant pas une priorité.
- la bioraffinerie intégrée axée sur l'auto-suffisance énergétique produisant des produits papetiers et des produits énergétiques tels que des biocarburants, de l'électricité et de la chaleur. Les produits énergétiques sont utilisés en priorité sur site pour répondre aux besoins énergétiques de l'usine. Le surplus est vendu.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

Ce travail de thèse consiste à démontrer la faisabilité de l'implantation de technologies de bioraffinage forestier dans les usines papetières existantes.

Le développement du bioraffinage forestier intégré répond à un besoin de l'industrie papetière de se réinventer pour rester compétitive tout en participant au développement d'une bioéconomie basée sur une meilleure utilisation de la biomasse.

Un nouveau concept de bioraffinerie, la bioraffinerie intégrée et verte a été proposé pour répondre aux défis et enjeux du développement d'une industrie du bioraffinage utilisant les infrastructures papetières existantes. Une stratégie d'implantation du concept dans le contexte canadien a également été proposée. Le concept de bioraffinerie intégrée et verte repose sur le développement d'un complexe de bioraffinage forestier n'utilisant aucune source de combustible fossile sur site grâce à un choix stratégique des procédés de bioraffinage à implanter et grâce à une méthodologie d'intégration matérielle et énergétique adaptée.

Le concept a été illustré par des études de cas. Les résultats obtenus en démontrent la faisabilité.

Des lignes directrices pour le développement d'un tel concept ont également été formulées afin d'aider les papetières canadiennes qui choisissent de se transformer en bioraffinerie.

6.1 Contributions à l'ensemble des connaissances

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse sont novateurs et sont ainsi porteurs de contributions scientifiques détaillées ci-après :

6.1.1 Nouveau concept de bioraffinerie intégrée

Un nouveau concept de bioraffinerie intégrée, centré sur une usine de P&P existante a été proposé. Ce concept est innovateur, car il repose sur un complexe n'utilisant aucune source de combustible fossile et prend en compte l'aspect technique, économique et environnemental de la

bioraffinerie forestière intégrée. La complémentarité des procédés implantés, la diversification des produits, l'impact environnemental positif sont des avantages additionnels du concept proposé.

6.1.2 Méthodologie d'optimisation combinée de l'eau et de l'énergie

Une nouvelle méthodologie d'optimisation combinée eau et énergie a été proposée. Cette méthodologie est basée sur un modèle mathématique et est innovante dans sa formulation pour résoudre les problèmes d'allocation des réseaux d'eau. Le problème d'optimisation formulé diffère des problèmes présentés dans la littérature. Une formulation du problème sous forme linéaire (MILP) et multi-objectifs a été privilégiée et prend en compte les spécificités d'une usine de P&P, telle que l'existence de point de transfert thermique. Les effets de la température des courants sont ainsi évalués lors de la résolution du problème, permettant une réduction simultanée de la consommation d'eau et d'énergie. Le problème conduit à une multitude de solutions présentées sous forme de front de Pareto lors de l'étape de résolution. L'utilisateur joue ainsi un rôle décisif dans le processus de sélection de la solution, puisque c'est à la lui de définir la solution optimale. Cette étape de sélection peut se faire de manière intuitive en se basant sur les connaissances du procédé ou peut se faire grâce à l'utilisation d'outil de prise de décision.

6.1.3 Outil stratégique de développement et d'aide à la prise de décision pour le développement d'une bioraffinerie intégrée

Une méthodologie d'implantation a été proposée pour garantir le développement durable du bioraffinage forestier. Cette méthodologie comprend les étapes à réaliser pour développer le concept. Le développement par phase recommandé pour l'implantation d'une bioraffinerie intégrée et verte vise deux objectifs : la répartition du coût en capital sur plusieurs années et la gestion de risque et incertitudes.

6.2 Recommandations pour travaux futurs

L'étude réalisée consitue une première phase dans la démonstration de la faisibilité du concept de bioraffinerie intégré et verte. Une prochaine étape pourrait consister à effectuer une serie de tests expérimentaux pour valider certaines hypothèses posées.

Plusieurs autres études conceptuelles pourraient également être réalisées pour approfondir les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse :

- Étude d'une bioraffinerie intégrée et verte des hémicelluloses valorisant séparément les sucres C5 et C6.
- Étude d'une bioraffinerie intégrée et verte de la lignine ou d'autres plateformes
- Étude sur la chaîne logistique pour une gestion optimale de la bioraffinerie intégrée et verte
- Insertion des produits dans la chaîne de transformation de l'industrie chimique
- Développement d'une méthodologie de sélections des bioproduits

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Rafione, M. Marinova, L. Montastruc, S. Domenech, B. Srinivasan, and J. Paris, "Optimization of water and energy consumption in an integrated forest biorefinery," *JFOR*, vol. 2, pp. 54-59, 2012.
- [2] National Board Energy, "La consommation d'énergie dans l'industrie au Canada: nouvelles tendances," 2010.
- [3] International Energy Agency, "Energy policies of IEA countries- Canada 2009 review," ISBN 978-92-64-06043-2, 2009.
- [4] Environment Canada, "Tendances en matière d'émissions au Canada," ISSN 2291-9406, 2013.
- [5] NRCan. (2014, May). *L'industrie forestière canadienne en chiffres*. Available: <https://www.rncan.gc.ca/forets/industrie/13312>
- [6] Government of Canada. (2014, May). *Statistiques relatives à l'industrie canadienne (SIC)*. Available: <https://www.ic.gc.ca/app/scr/sbms/sbb/cis/gdp.html?code=3221&lang=fra>
- [7] B. Thorp, "Biorefinery Offers Industry Leaders Business Model for Major Change," *Pulp & Paper*, vol. 79, pp. 35-39, 2005.
- [8] Enerkem. (2014, May). *Biocarburants à partir de déchets*. Available: <http://www.enerkem.com/fr/sites/usine/vareennes-quebec-canada.html>
- [9] G. Minnes. (2006, May). *Pulp and Paper Industry*. Available: <http://thecanadianencyclopedia.com/index.cfm?PgNm=TCE&Params=A1ARTA0006564>
- [10] Domjo. (2014, May). *We are part of the green future*. Available: <http://www.domsjo.adityabirla.com/>
- [11] Borregaard. (2014, May). Available: <http://www.borregaard.com/About-us>
- [12] Tembec. (2014, May). *Notre fibre, une matière d'avenir*. Available: <http://tembec.com/fr>
- [13] G. Smook and M. Kocurek, *Handbook for pulp & paper technologists*: Angus Wilde Publications Vancouver, 1992.
- [14] J. Gullichsen and C. J. Fogelholm, *Papermaking Science and Technology: Book 6A, 6B: Chemical Pulping*: Fapet Oy, 1999.
- [15] R. Patt, O. Kordsachia, R. Süttinger, Y. Ohtani, J. F. Hoesch, P. Ehrler, *et al.*, *Paper and Pulp*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [16] Statistique Canada. (2014, May). *l'activité humaine et l'environnement- La demande d'eau au Canada*. Available: <http://www.statcan.gc.ca/pub/16-201-x/2010000/part-partie3-fra.htm>
- [17] NRCan, "Benchmarking Energy Use in Canadian Pulp and Paper Mills," 2008.
- [18] S. Chandra, "Effluent minimization: A little water goes a long way," *Tappi Journal*, vol. 80, 1997.

- [19] Industrie Canada. (2014, May). *Statistiques relatives à l'industrie canadienne (SIC)*. Available:
<https://www.ic.gc.ca/app/scr/sbms/sbb/cis/tableauxdedonnees.html?code=32211&lang=fr>
[a](#)
- [20] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, *et al.*, "The path forward for biofuels and biomaterials," *Science*, vol. 311, p. 484, 2006.
- [21] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, *et al.*, "Toward a common classification approach for biorefinery systems," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 3, pp. 534-546, 2009.
- [22] T. Werpy, "Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume 1-Results of Screening for Potential Candidates From Sugars and Synthesis Gas," Departement Of Energy 2004.
- [23] A. L. Coulibaly, "Le marché de l'éthanol: menaces ou opportunités pour les producteurs de porcs ?," presented at the Expo-Congr  es du porc du qu  bec 2007.
- [24] T. Browne, "The Forest Biorefinery: Product Evaluation and Selection," in *CanBio Annual Conference and Trade Show : "Creating Business in the Bioeconomy"*
Gatineau, 2013.
- [25] FPInnovations, "Bio-Energy and Bio-Chemicals Synthesis Report," 2011.
- [26] D. Lee, V. N. Owens, A. Boe, and P. Jeranyama, "Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks," 2007.
- [27] A. Demirbas, "Biorefineries: current activities and future developments," *Energy Conversion and Management*, vol. 50, pp. 2782-2801, 2009.
- [28] T. Rafione, M. Marinova, and J. Paris, "Transforming Canadian Pulp and Paper Mills into Green Integrated Forest Biorefinery Complexes," presented at the 2nd CRIBIQ Student Conference: Value Chains of Biobased Products: from Biomass to Bioproducts Trois-Rivi  res, QC, Canada, 2013.
- [29] Industrie Canada., "Vers la carte routi  re technologique pour les bioraffineries foresti  res Canadiennes," ed, 2006.
- [30] D. Schuetzle, G. Tamblyn, F. Tornatore, T. MacDonald, C. E. Commission, and T. Consultants, *Alcohol Fuels from Biomass: Assessment of Production Technologies*: Citeseer, 2007.
- [31] D. Hayes. 16/02/2011). State of Play in The Biorefining Industry. *Limerick, Ireland, Chemical & Environmental Sciences Dept., University of Limerick, Irland*. Available:
http://www.carbolea.ul.ie/files/State_of_Play.pdf
- [32] FPInnovations-Paprican., "Guide de D  veloppement-Le Bioraffinage Forestier: Possibilit   pour les Entreprises Qu  b  coises de P  tes et Papiers," ed.
- [33] B. Thorp, "Transition of mills to biorefinery model creates new profit streams," *Pulp & Paper*, vol. 79, pp. 30-35, 2005.
- [34] W. W. Al-Dajani and U. W. Tschirner, "Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part I: alkaline extraction," *Tappi Journal*, vol. 7, pp. 3-8, 2008.

- [35] U. Molin and A. Teder, "Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 17, pp. 14-19, 2002.
- [36] A. Van Heiningen, "Converting a kraft pulp mill into an integrated forest products biorefinery," 2006, p. 167.
- [37] G. Sarlos, P. A. Haldi, and P. Verstraete, *Systèmes énergétiques: offre et demande d'énergie: méthodes d'analyse*: PPUR presses polytechniques, 2003.
- [38] M. Marinova, E. Mateos-Espejel, N. Jemaa, and J. Paris, "Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, pp. 1269-1275, 2009.
- [39] M. Moshkelani., E. Mateos-Espejel., W. Kamal., and J. Paris, "Integration of a Gasification Unit into a Kraft Process: Energy and Economic Feasibility," in *PaperWeek Canada*, Montréal, Canada, 2011.
- [40] V. Chambost and P. Stuart, "Selecting the most appropriate products for the forest biorefinery," *Industrial Biotechnology*, vol. 3, pp. 112-119, 2007.
- [41] N. Sammons Jr, M. Eden, W. Yuan, H. Cullinan, and B. Aksoy, "A flexible framework for optimal biorefinery product allocation," *Environmental Progress*, vol. 26, pp. 349-354, 2007.
- [42] M. Moshkelani, M. Marinova, M. Perrier, and J. Paris, "The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: Energy overview," *Applied thermal engineering*, vol. 50, pp. 1427-1436, 2013.
- [43] M. M. El-Halwagi, *Pollution prevention through process integration: systematic design tools*: Academic press, 1997.
- [44] M. M. El-Halwagi, *Process integration*: Academic Press, 2006.
- [45] CanmetÉNERGIE, "L'analyse Pinch: pour l'utilisation efficace de l'énergie, de l'eau et de l'hydrogène," ed, 2006.
- [46] I. C. Kemp, *Pinch analysis and process integration*: Elsevier, 2007.
- [47] B. Linnhoff and A. Eastwood, "Process Integration Using Pinch Technology," *Energy efficiency in industry*, p. 37, 1988.
- [48] B. Linnhoff and J. R. Flower, "Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks," *AIChE Journal*, vol. 24, pp. 633-642, 1978.
- [49] B. Linnhoff and J. Flower, *User guide on process integration for the efficient use of energy*: Institution of Chemical Engineers Rugby, Warwickshire, UK, 1982.
- [50] American Process. Available: <http://www.apiweb.com/>
- [51] I. E. Grossmann, J. A. Caballero, and H. Yeomans, "Advances in mathematical programming for the synthesis of process systems," *Latin American Applied Research*, vol. 30, pp. 263-284, 2000.
- [52] C. Floudas and A. Ciric, "Strategies for overcoming uncertainties in heat exchanger network synthesis," *Computers & chemical engineering*, vol. 13, pp. 1133-1152, 1989.

- [53] X. Zhu, B. K. Oneill, J. Roach, and R. Wood, "A Method for Automated Heat-Exchanger Network Synthesis Using Block Decomposition and Nonlinear Optimization," *Chemical engineering research & design*, vol. 73, pp. 919-930, 1995.
- [54] T. F. Yee and I. E. Grossmann, "Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 14, pp. 1165-1184, 1990.
- [55] K. C. Furman and N. V. Sahinidis, "A critical review and annotated bibliography for heat exchanger network synthesis in the 20th century," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 41, pp. 2335-2370, 2002.
- [56] A. Carlsson, "Optimum design of heat exchanger networks in retrofit situations," Chalmers University of Technology, 1996.
- [57] J. L. Van Reisen, J. Grievink, G. T. Polley, and P. J. Verheijen, "The placement of two-stream and multi-stream heat-exchangers in an existing network through path analysis," *Computers & chemical engineering*, vol. 19, pp. 143-148, 1995.
- [58] J. L. van Reisen, G. T. Polley, and P. J. Verheijen, "Structural targeting for heat integration retrofit," *Applied thermal engineering*, vol. 18, pp. 283-294, 1998.
- [59] J.-C. Bonhivers, "Nouvelle méthode d'intégration énergétique pour la rétro-installation des procédés industriels et la transformation des usines papetières," École Polytechnique de Montréal, 2013.
- [60] M. M. El-Halwagi and V. Manousiouthakis, "Synthesis of mass exchange networks," *AIChE Journal*, vol. 35, pp. 1233-1244, 1989.
- [61] Y. Wang and R. Smith, "Wastewater minimisation," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp. 981-1006, 1994.
- [62] V. R. Dhole, N. Ramchandani, R. A. Tainsh, and M. Wasilewski, "Make your process water pay for itself," *Chemical Engineering*, vol. 103, pp. 100-103, 1996.
- [63] A. Alva-Arguez, A. Kokossis, and R. Smith, "Wastewater minimisation of industrial systems using an integrated approach," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 22, pp. S741-S744, 1998.
- [64] N. Hallale, "A new graphical targeting method for water minimisation," *Advances in Environmental Research*, vol. 6, pp. 377-390, 2002.
- [65] W.-C. Kuo and R. Smith, "Designing for the interactions between water-use and effluent treatment," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 76, pp. 287-301, 1998.
- [66] N. Takama, T. Kuriyama, K. Shiroko, and T. Umeda, "Optimal water allocation in a petroleum refinery," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 4, pp. 251-258, 1980.
- [67] A. Alva-Arguez, A. Vallianatos, and A. Kokossis, "A multi-contaminant transshipment model for mass exchange networks and wastewater minimisation problems," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 1439-1453, 1999.
- [68] I. M. L. Chew, R. Tan, D. K. S. Ng, D. C. Y. Foo, T. Majozzi, and J. Gouws, "Synthesis of direct and indirect interplant water network," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 47, pp. 9485-9496, 2008.

- [69] C.-H. Huang, C.-T. Chang, H.-C. Ling, and C.-C. Chang, "A mathematical programming model for water usage and treatment network design," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 38, pp. 2666-2679, 1999.
- [70] M. Bagajewicz, "A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 2093-2113, 2000.
- [71] I. Quesada and I. E. Grossmann, "Global optimization of bilinear process networks with multicomponent flows," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 19, pp. 1219-1242, 1995.
- [72] B. Galan and I. Grossmann, "Optimal design of distributed wastewater treatment networks," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 37, pp. 4036-4048, 1998.
- [73] M. Gunaratnam, A. Alva-Argaez, A. Kokossis, J.-K. Kim, and R. Smith, "Automated design of total water systems," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 588-599, 2005.
- [74] R. Karuppiah and I. E. Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 30, pp. 650-673, 2006.
- [75] X. Feng, J. Bai, H. Wang, and X. Zheng, "Grass-roots design of regeneration recycling water networks," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 32, pp. 1892-1907, 2008.
- [76] D. Campos de Faria, A. A. Ulson de Souza, and S. M. d. A. Guelli Ulson de Souza, "Optimization of water networks in industrial processes," *Journal of Cleaner Production*, vol. 17, pp. 857-862, 2009.
- [77] M. Savelski and M. Bagajewicz, "On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants," *Chemical engineering science*, vol. 58, pp. 5349-5362, 2003.
- [78] M. Bagajewicz and M. Savelski, "On the use of linear models for the design of water utilization systems in process plants with a single contaminant," *Transactions of the IChemE, Part A*, vol. 79, pp. 600-610, 2001.
- [79] A. P. Koppol, M. J. Bagajewicz, B. J. Dericks, and M. J. Savelski, "On zero water discharge solutions in the process industry," *Advances in Environmental Research*, vol. 8, pp. 151-171, 2004.
- [80] G. Poplewski, K. Wałczyk, and J. Jeżowski, "Optimization-based method for calculating water networks with user specified characteristics," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, pp. 109-120, 2010.
- [81] T. Rafione, M. Marinova, L. Montastruc, and T. Laukkanen, "An innovative methodology for water and energy optimization: Application to an integrated forest biorefinery " *Computers & chemical engineering*, *Submitted*.
- [82] A. Alva-Argaez, L. Savulescu, and B. Poulin, "A process integration-based decision support system for the identification of water and energy efficiency improvements in the pulp and paper industry," 2007, p. 23.

- [83] E. Mateos-Espejel, M. Marinova, S. Bararpour, and J. Paris, "Energy Implications of Water Reduction Strategies in Kraft Process. Part I: Methodology," *PAPTAC 94th Ann. Mtg., Book A*, pp. 57-61.
- [84] E. Mateos-Espejel, M. Marinova, S. Bararpour, and J. Paris, "Energy Implications of Water Reduction Strategies in Kraft Process. Part II: Results," *PAPTAC 94th Ann. Mtg., Montreal, Canada*, 2008.
- [85] E. Mateos-Espejel, L. Savulescu, F. Maréchal, and J. Paris, "Unified methodology for thermal energy efficiency improvement: Application to Kraft process," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 135-151, 2010.
- [86] L. Savulescu, J. K. Kim, and R. Smith, "Studies on simultaneous energy and water minimisation—Part I: Systems with no water re-use," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 3279-3290, 2005.
- [87] L. Savulescu, J. K. Kim, and R. Smith, "Studies on simultaneous energy and water minimisation—Part II: Systems with maximum re-use of water," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 3291-3308, 2005.
- [88] E. Mateos-Espejel, L. Savulescu, F. Maréchal, and J. Paris, "Systems interactions analysis for the energy efficiency improvement of a Kraft process," *Energy*, vol. 35, pp. 5132-5142, 2010.
- [89] M. Boix, L. Pibouleau, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, and S. Domenech, "Minimizing water and energy consumptions in water and heat exchange networks," vol. 36, ed, 2012, pp. 442-455.
- [90] I. E. Grossmann and M. Martín, "Energy and water optimization in biofuel plants," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, pp. 914-922, 2010.
- [91] H. G. Dong, C. Y. Lin, and C. T. Chang, "Simultaneous optimization approach for integrated water-allocation and heat-exchange networks," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 3664-3678, 2008.
- [92] B. Bakhtiari and S. Bedard, "Retrofitting heat exchanger networks using a modified network pinch approach," *Applied Thermal Engineering*, vol. 51, pp. 973-979, 2013.
- [93] Z. A. Manan, S. Y. Tea, and S. R. W. Alwi, "A new technique for simultaneous water and energy minimisation in process plant," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, p. 1509, 2009.
- [94] A. Kumar and S. Sokhansanj, "Switchgrass (*Panicum virgatum*, L.) delivery to a biorefinery using integrated biomass supply analysis and logistics (IBSAL) model," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 1033-1044, 2007.
- [95] W. Frederick Jr, S. Lien, C. Courchene, N. DeMartini, A. Ragauskas, and K. Iisa, "Co-production of ethanol and cellulose fiber from Southern Pine: A technical and economic assessment," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, pp. 1293-1302, 2008.
- [96] A. Van Heiningen, "Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery," *Pulp and Paper Canada*, vol. 107, pp. 38-43, 2006.

- [97] E. Mateos-Espejel, "Development of a strategy for energy efficiency improvement in a Kraft process based on systems interactions analysis," École Polytechnique de Montréal, 2009.
- [98] E. Larson, "A review of life-cycle analysis studies on liquid biofuel systems for the transport sector," *Energy for Sustainable Development*, vol. 10, pp. 109-126, 2006.
- [99] J. Langeveld, J. Dixon, and J. Jaworski, "Development perspectives of the biobased economy: a review," *Crop Science*, vol. 50, 2010.
- [100] T. Rafione, M. Marinova, L. Montastruc, and J. Paris, "The green integrated forest biorefinery: An innovative concept for the pulp and paper mills " *Applied Thermal Engineering*, vol. 73, pp. 72-79, 2014.
- [101] L. Savulescu, B. Poulin, A. Hammache, S. Bédard, and S. Gennaoui, "Water and energy savings at a kraft paperboard mill using process integration," *PULP AND PAPER CANADA-ONTARIO*-, vol. 106, p. 29, 2005.
- [102] S. J. J. Chen, C. L. Hwang, M. J. Beckmann, and W. Krelle, *Fuzzy multiple attribute decision making: methods and applications*: Springer-Verlag New York, Inc., 1992.
- [103] T. Browne, "Economics of commodity chemicals and fuels from forest biomass," in *PaperWeek Canada*, Montréal, Canada, 2011.
- [104] H. Hoydonckx, W. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. De Vos, and P. Jacobs, "Furfural and Derivatives," 2007.

Annexe A- Article 1: Optimization of water and energy consumption in an integrated forest biorefinery



OPTIMIZATION OF WATER AND ENERGY CONSUMPTION IN AN INTEGRATED FOREST BIOREFINERY

TATIANA RAFIONE*, MARIYA MARINOVA, LUDOVIC MONTASTRUC, SERGE DOMENECH, BALA SRINIVASAN, JEAN PARIS

ABSTRACT

Water and thermal energy are extensively used in many chemical processes. Reducing the consumption of both utilities is important from both an economic and environmental point of view. A new method for water and energy optimization has been developed and is presented here. It consists of three steps: specification of the minimum water use that minimizes thermal energy consumption, design of water allocation networks that satisfy those requirements, and finally, selection of the optimal configuration. The application of this method to the case study of a hemicellulose-based integrated forest biorefinery for furfural production gave significant reductions in both water and energy consumption.

INTRODUCTION

The North American pulp and paper (P&P) industry has been challenged in the past few years by various factors that have had a negative impact on its profitability [1]. One alternative to remain competitive is the conversion of P&P mills into integrated forest biorefineries (IFBR) [2]. The impact of this conversion needs to be carefully assessed because it involves technical, economic, and environmental uncertainties. One main aspect to be analyzed is the energy balance of the integrated complex [3]. Energy efficiency measures, which maximize heat recovery and minimize utility consumption, have been applied to P&P processes. They are mainly

based on pinch analysis [4,5]. Methods for water network optimization ranging from graphical to mathematical have also been used [6,7]. Over the last few years, methods for combined energy and water analysis have been proposed using both conceptual [8–12] and mathematical approaches [13–16]. Graphical techniques are easy to use, but they have two major drawbacks: they are not suitable for complex problems, and they do not guarantee global optimal solutions. Mathematical methods are more complex to use, but offer the advantages of better handling of complexity and of leading to global optimality.

Recently, Grossman and Martin [17] proposed a two-step methodology for energy and water optimization in biofuel plants. In the first step, they used a mixed-integer non-linear programming (MINLP) optimization model [18] to optimize the energy consumption of the biofuel process. In the second step, they focussed on designing the optimum water network [19] that resulted in minimum energy consumption. The proposed methodology highlights the synergy between water and energy consumption in a biofuel plant. However, the use of both utilities is optimized sequentially rather than simultaneously and is based



TATIANA RAFIONE
École Polytechnique,
Department of
Chemical Engineering,
Montreal, Qc
Canada

*Contact: tatiana.rafione@polymtl.ca



MARIYA MARINOVA
École Polytechnique,
Department of
Chemical Engineering,
Montreal, Qc
Canada



LUDOVIC MONTASTRUC
Laboratoire de Génie
Chimique, U.M.R.
5503, CNRS/INP/UPS,
Université de Toulouse,
France



SERGE DOMENECH
Laboratoire de Génie
Chimique, U.M.R.
5503, CNRS/INP/UPS,
Université de Toulouse,
France



BALA SRINIVASAN
École Polytechnique,
Department of
Chemical Engineering,
Montreal, Qc
Canada



JEAN PARIS
École Polytechnique,
Department of
Chemical Engineering,
Montreal, Qc
Canada

on the fact that energy optimization has an impact on utility loads, which results in turn in reduced water consumption. The proposed approach is specific to biofuel processes because it takes into account certain particularities such as reduced heat-recovery potential within the process and the modest economic benefit of water-consumption optimization compared to that of other utilities. This approach might not be suitable for other chemical processes such as an IFBR, where the potential for heat recovery between the pulp mill and the biorefinery plant and the cost of water consumption can be significant. In this paper, a new, mathematically based method for water and energy optimization in an industrial process is presented. The novelty resides in the mathematical formulation and in the solution of the optimization problem by addressing water and steam consumption reduction simultaneously. The method is applied to a Kraft pulp mill, where a biorefinery plant for furfural production is implemented.

CASE STUDY DEFINITION

Dissolving pulp is produced from the Kraft process using a prehydrolysis step to remove hemicelluloses before digesting. After hemicellulose extraction, the pretreated chips are sent to the digester, washed, bleached, and dried. The diluted pre-hydrolysate, which is normally sent to

the black liquor and combusted for energy production, can instead be used as a precursor for the production of value-added chemicals such as furfural. In this case, the diluted pre-hydrolysate stream is first concentrated in a membrane unit and then introduced into a reactor, where C_5 sugars are converted into furfural. The final step is furfural recovery by azeotropic distillation. A block flow diagram of a Kraft pulp mill converted into an IFBR for furfural production is shown in Fig. 1.

The concept of the IFBR implies that the water and energy demand of the integrated process will be provided by the receptor mill. Opportunities for water and energy integration between the P&P mill and the biorefinery need to be identified. The proposed IFBR configuration produces 360 ODT/d (oven-dry tons of pulp produced per day) of dissolving pulp and 23 t/d of furfural. The water and steam consumptions of the integrated complex are 894 t/h and 159 MW respectively and are obtained by summing up the water and steam consumptions of both the P&P and biorefinery processes. The steam demand of the IFBR greatly exceeds the production capacity of the receptor mill. The development of an optimum water network within the IFBR, achieving minimum fresh-water and steam consumption, is therefore required. A particularity of P&P mills is the presence of steam injection points, where steam is inefficiently

used for direct heat transfer. An important aspect of the proposed water and energy optimization method is the change in temperature of the water used in some process units and the impact of this on steam consumption. For example, increasing the input temperature of the water stream located before a steam injection point can result in decreasing the steam consumption of the overall process [20]. This aspect is illustrated in Fig. 2, where a bleaching stage in the receptor mill is represented.

APPLICATION OF THE METHOD

Mathematical Formulation

The optimization problem for synthesizing the water allocation network is formulated as follows: given a set of process units characterized by water sinks and sources, each with a limiting flow rate, temperature, and concentration, the objective is to design the optimum water network. This water network is characterized by minimum fresh water and energy consumptions as well as a minimum number of process interconnections. The superstructure considered for the optimization problem is illustrated in Fig. 3. Each process is subdivided into subsystems characterized by a water flow F , a temperature T , and a contaminant concentration C_c . The IFBR is represented by eight processes, of which seven correspond to the departments of

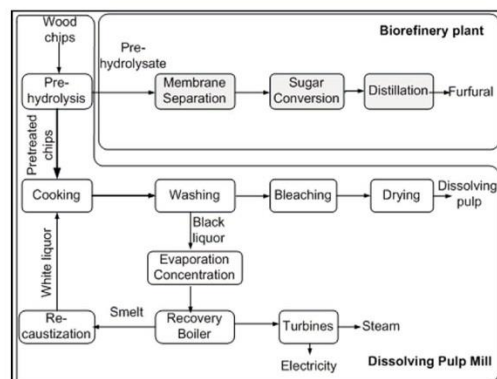


Fig. 1 - Schematic diagram of an IFBR for dissolving pulp and furfural production.

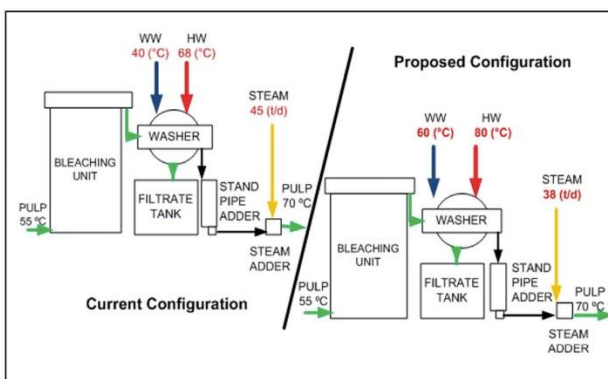


Fig. 2 - Impact of water temperature modification on steam consumption.

the Kraft receptor mill: cooking, washing, bleaching, drying, evaporation, steam plant, and recausticization. The furfural plant is represented as a single department. Each of those eight processes includes sinks and sources. In total, 16 sinks and 18 sources are accounted for in the IFBR. For each, temperature and contaminant concentrations are considered as the constraints of the optimization problem and are therefore set to their maximum acceptable values.

To maximize the potential for water reuse, sinks and sources can be coupled not only within the subsystem, but also with streams from other processes. $F_R(i,j)$ is the water flow exchange between a source i and a sink j . F_F and F_E represent respectively the fresh-water and effluent flow rates. Fresh water is required only if all available sources have been consumed. Any stream that does not conform to the defined constraints is sent to the water treatment system. Water sinks from one process can be filled by sources from other processes, and vice versa. Due to process constraints, not all connections between sinks and sources are authorized. The reuse of water between processes must respect the natural progression of pulp within the P&P process. Effluents from one unit can only be used to source a sink from a previous unit. As an example, a source from the bleaching section of the P&P process cannot be used to supply a sink from the drying section of the pulp mill. The following notation is used to formulate the optimization problem:

Three objectives are considered to determine the optimal design: the minimization of fresh water, energy consumption, and the number of interconnections.

It has been demonstrated that if partial mass flows rather than total mass flow and concentration are used to ex-

press the balance equations, then the optimization problem becomes linear [21]. This approach was taken in this paper. The balance equations to be solved in the optimization problem for the proposed superstructure are described below:

$$\sum_{i \in I} F_R(i,j) + F_F(j) = F_{SK}(j) \quad j \in J \quad (1)$$

$$\sum_{j \in J} F_R(i,j) + F_E(i) = F_{SR}(i) \quad i \in I \quad (2)$$

According to Equations 1 and 2, for a given process j , the inlet water flow rate is equal to the outlet water flow rate.

$$\sum_{j \in J} F_R(i,j) * C_{SR}(s,i) + F_F(j) * C_F(s) = F_{SK}(j) * C_{SK}(s,j) \quad j \in J, c \in C \quad (3)$$

Equation 3 prevents the contaminant load for a sink in a given process j from exceeding its limit.

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ Energy balances} \\ &F_F(j) * T_W(k) + F_R(i,j) * T_p(k) + Q_H(j) - Q_C(j) = T_p(j) * (\sum F_R(i,j) + F_E(i)) \end{aligned} \quad (4)$$

Equation 4 states that the inlet energy entering a process plus heating and/or cooling utility must be equal to the outlet energy leaving the process.

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ Constraints} \\ &F_R(i,j) < C_{Cmax_j^{in}} * F_R(i,j) \end{aligned} \quad (5)$$

$$F_R(i,j) < C_{Cmax_j^{out}} * F_R(i,j) \quad (6)$$

Equations 5 and 6 define the constraints of the optimization problem. In this case, the outlet concentrations are fixed at their maximum values.

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ Binary variables} \\ &F_R(i,j) = Y(i,j) * M \end{aligned} \quad (7)$$

During the optimization problem solution, the network complexity is assessed by the introduction of binary variables, as presented in Equation 7.

The optimization problem is characterized as a mixed-integer linear programming (MILP) model because all the balance equations are linear and binary variable terms are present.

$F_F(j)$	Fresh water flowrate input to the process (t/h)
$F_R(i,j)$	Flowrate of reuse water from a source i to a sink j (t/h)
$F_E(i)$	Flowrate of effluent from a process i (t/h)
$F_{SK}(j)$	Flowrate balance for a sink j (t/h)
$F_{SR}(i)$	Flowrate balance for a source i (t/h)
$C_{SK}(s,i)$	Maximal concentration of contaminant s in a source i (ppm)
$C_{SK}(s,j)$	Maximal concentration of contaminant s in a sink j (ppm)
$T_W(k)$	Temperature of the fresh water at a level k (°C)
$T_p(k)$	Temperature of the process j at a level k (°C)
$Q_H(j)$	Energy required to heat the process j (KW)
$Q_C(j)$	Energy required to cool the process j (KW)
$C_F(s)$	Concentration of contaminant s in fresh water
$Y(i,j)$	Binary variable for network interconnections
$C_{Cmax_j^{in}}$	Maximal concentration at the input of the process j (ppm)
$C_{Cmax_j^{out}}$	Maximal concentration at the output of the process j (ppm)

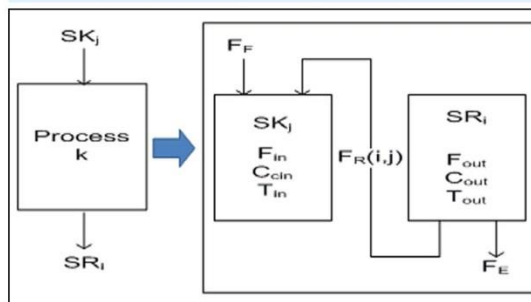


Fig. 3 - Proposed superstructure for the mass and energy optimization problem.

Energy Saving Targets

The first step of the method consists of identifying potential energy savings for the optimal water allocation network. The IFBR is simulated on a combined CAD-SIM Plus® / Aspen Plus® platform with an Excel® spreadsheet as an interface communication tool. The sinks and sources of each process unit with their respective flow rates, pollutant concentrations, and temperatures are extracted. Process areas with steam injection points, such as digesting, bleaching, and drying, are listed. For all water streams located before these steam injection points, the potential for increasing input temperature is identified. The reduction in steam consumption associated with a water-stream input temperature increase is calculated. Water is used at nine temperature levels in the Kraft receptor mill: cold (2°C), warm (30°C, 36°C, and 40°C), and hot (60°C, 62°C, 68°C, 70°C, and 85°C). The maximum allowable temperature of water streams located before injection points is determined according to two factors:

- (i) water-stream temperature available within the process, and
- (ii) maximum acceptable water-stream temperature for a given piece of equipment.

When maximum allowable temperature constraints are applied to water streams located before steam injection points, the steam consumption of the IFBR is reduced by 13% compared to the current level of steam consumption.

Water Allocation Network Synthesis

The second step of the proposed methodology consists of designing the optimal water allocation network. The multi-objective optimization problem is based on the epsilon constraint approach, in which the problem is solved by transforming one of the objectives, in this case minimal thermal energy, into a constraint. By fixing stream temperatures, the optimization problem becomes a bi-objective problem, minimizing fresh-water consumption and the number of connections. The MILP

optimization problem is solved taking into account the maximum allowable temperature of water streams located before steam injection points. Sinks and sources are matched with respect to the defined temperature constraints. The optimization problem is solved using the GAMS (General Algebraic Modelling Systems) software package with the CPLEX solver.

Selection of the Optimum Solution

The results of mathematical optimization can be represented by a Pareto front as shown in Fig. 4. Fifteen water network configurations have been identified. Each network is characterized by a different number of process interconnections and a different level of water consumption. The selection of the optimal design from the 15 configurations is done using the multi-criteria tool, TOPSIS [22,23]. From several alternatives, TOPSIS determines the best option, taking into account predefined criteria (in this case, minimizing water consumption and number of interconnections) and based on minimizing the distance from the positive ideal solution and maximizing the distance from the negative ideal solution. A TOPSIS analysis includes several steps:

- (i) Calculate a normalized decision matrix for m alternatives and n criteria

- (ii) Attribute a weight to each criterion to calculate a weighted normalized decision matrix
- (iii) Identify the ideal and non-ideal solutions. «An ideal (non-ideal) solution is formed as a composite of the best (worst) performance values exhibited in the decision matrix by any alternative for each attribute».
- (iv) Calculate the distance of each alternative from both the ideal and the non-ideal solution
- (v) Determine the relative proximity to the ideal solution
- (vi) Rank the alternatives according to their relative closeness to the ideal solution.

Water and Energy Savings

The solution ranking, based on the TOPSIS analysis and assuming the same statistical weight for both criteria, is presented in Fig. 4. The network with 19 connections and a water consumption of 541 t/h is given the highest score (ranked 1 in Fig. 4) and retained as the optimal solution. The 19 connections are shown in Fig. 5 and correspond to:

- (i) the modification of the current Kraft mill water network (8 connections)
- (ii) the addition of new connections within the Kraft mill water network

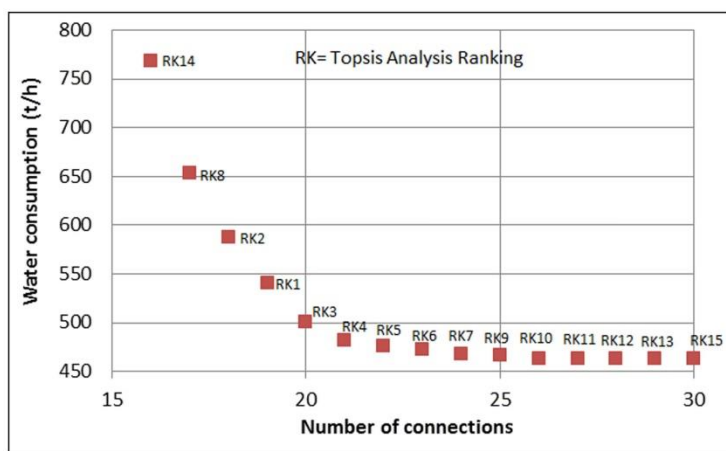


Fig. 4 - Results for the bi-objective optimization – Pareto front.

(8 connections in red in the proposed configuration diagram)

(iii) the addition of new connections for biorefinery integration (3 connections in purple in the proposed configuration diagram).

The water network selected as the optimum design represents a 39.5% water savings and a 13% steam savings compared to the IFBR without any optimization.

The proposed optimization method highlights the interconnection between water and energy utilities in an IFBR. It has been demonstrated that the reduction of water use in a chemical process leads to the reduction of steam consumption as well. In this case, additional steam savings are targeted by taking into account water-stream temperatures. Once the optimum water network has been implemented in the IFBR, the potential for energy savings can be further increased by designing an optimal heat-exchanger network. Future work will then include the identification of available cold and hot streams within the IFBR to maximize internal heat recovery. The design of an optimum inter-plant water and energy network will be analyzed and associated costs accounted for.

CONCLUSIONS

The integration of a furfural plant into

a dissolving pulp mill has an impact on the overall energy balance of the IFBR. To deal with this additional energy requirement, it is necessary to optimize the energy consumption of the integrated complex. A new method for water and energy optimization is developed to address this problem. After optimization, the IFBR consumes 541 t/h of water and 138 MW of steam. Overall, a 39.5% water savings and a 13% steam savings compared to the IFBR without optimization are achieved. The approach of increasing the water-stream temperature before steam injection points to reduce overall steam consumption has been proven to be effective.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the financial support of the Mitacs-Accelerate research internship programs, the Ministère du Développement Économique, Innovation et Exportation du Québec (MDEIE), as well as the industrial partners.

REFERENCES

1. Francis, D., Towers, M., and Browne, T., "Energy Cost Reduction in the Pulp and Paper Industry", Natural Resources Canada (2002).
2. Thorp, B., "Biorefinery Offers Industry Leaders Business Model for Major Change", Pulp & Paper, 79(11): 35-39 (2005).
3. Marinova, M., Mateos-Espejel, E., Jemaa, N., and Paris, J., "Addressing the Increased Energy Demand of a Kraft Mill Biorefinery: The Hemicellulose Extraction Case", Chemical Engineering Research and Design, 87(9): 1269-1275 (2009).
4. Axelsson, E. and Berntsson, T., "Pinch Analysis of a Model Mill: Economic and Environmental Gains from Thermal Process Integration in a State-Of-The-Art Magazine Paper Mill", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 20(3): 308-315 (2005).
5. Linnhoff, B. and Flower, J., "User Guide to Process Integration for the Efficient Use of Energy", Institution of Chemical Engineers, Rugby, Warwickshire, UK (1982).
6. Foo, D.C.Y., "State-of-the-Art Review of Pinch Analysis Techniques for Water Network Synthesis", Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(11): 5125-5159 (2009).
7. Savelski, M. and Bagajewicz, M., "Design of Water Utilization Systems in Process Plants with a Single Contaminant", Waste Management, 20(8): 659-664 (2000).
8. Feng, X., Li, Y., and Yu, X., "Improving Energy Performance of Water Allocation Networks through Appropriate Stream Merging", Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(3): 480-484 (2008).

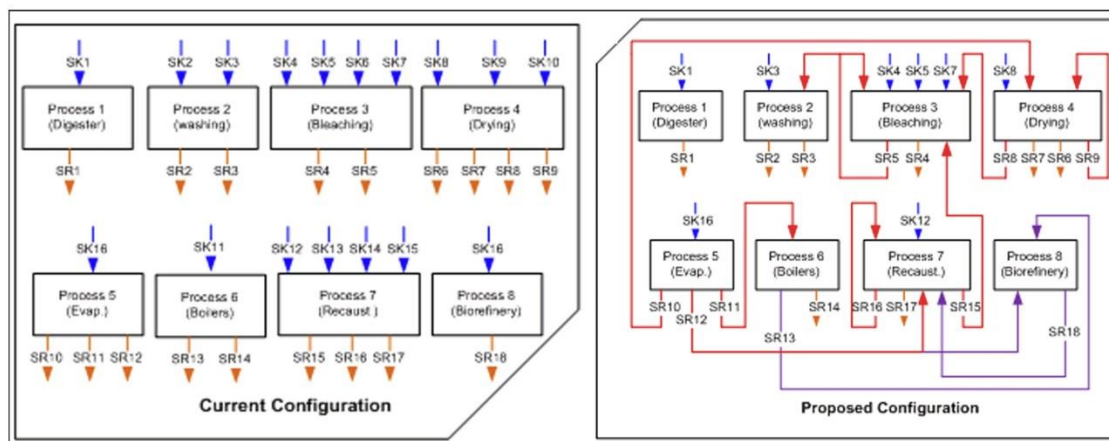


Fig. 5 - Water network of the IFBR.



9. Manan, Z.A., Tea, S.Y., and Alwi, S.R.W., "A New Technique for Simultaneous Water and Energy Minimisation in a Process Plant", *Chemical Engineering Research and Design*, 87(11): 1509 (2009).
10. Savulescu, L., Kim, J.K., and Smith, R., "Studies on Simultaneous Energy and Water Minimisation—Part I: Systems with No Water Re-Use", *Chemical Engineering Science*, 60(12): 3279-3290 (2005).
11. Savulescu, L., Kim, J.K. and Smith, R., "Studies on Simultaneous Energy and Water Minimisation—Part II: Systems with Maximum Re-Use of Water", *Chemical Engineering Science*, 60(12): 3291-3308 (2005).
12. Wan Alwi, S.R., Ismail, A., Manan, Z.A., and Handani, Z.B., "A New Graphical Approach for Simultaneous Mass and Energy Minimisation", *Applied Thermal Engineering*, 31(6): 1021-1030 (2011).
13. Dong, H.G., Lin, C.Y., and Chang, C.T. "Simultaneous Optimization Approach for Integrated Water-Allocation and Heat-Exchange Networks", *Chemical Engineering Science*, 63(14): 3664-3678 (2008).
14. Feng, X., Li, Y., and Shen, R. "A New Approach to Design Energy-Efficient Water Allocation Networks", *Applied Thermal Engineering*, 29(11): 2302-2307 (2009).
15. Kim, J., Yoo, C.K., and Moon, I. "A Simultaneous Optimization Approach for the Design of Wastewater and Heat Exchange Networks Based on Cost Estimation", *Journal of Cleaner Production*, 17(2): 162-171 (2009).
16. Boix, M., Pibouleau, L., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., and Domenech, S., "Minimizing Water and Energy Consumptions in Water and Heat Exchange Networks", *Applied Thermal Engineering*, 36: 442-455 (2012).
17. Grossmann, I.E. and Martín, M. "Energy and Water Optimization in Biofuel Plants". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(6): 914-922 (2010).
18. Karuppiyah, R., Peschel, A., Grossmann, I.E., Martín, M., Martinson, W., and Zullo, L., "Energy Optimization for the Design of Corn-Based Ethanol Plants", *AIChE Journal*, 54(6): 1499-1525 (2008).
19. Ahmetović, E. and Grossmann, I.E., "Global Superstructure Optimization for the Design of Integrated Process Water Networks", *AIChE Journal*, 57(2): 434-457 (2010).
20. Keshtkar, M.J., Moshkelani, M., Savulescu, L., and Paris, J., "An Innovative Optimization Methodology to Increase Water and Energy Efficiency of Kraft Mills", *Proceedings, 61st Canadian Chemical Engineering Conference*. London, Ontario, Canada (2011).
21. Bagajewicz, M. and Savelski, M. "On the Use of Linear Models for the Design of Water Utilization Systems in Process Plants with a Single Contaminant", *Transactions of the IChemE, Part A*, 79: 600-610 (2001).
22. Chen, S.J.J., Hwang, C.L., Beckmann, M.J., and Krelle, W., *Fuzzy Multiple-Attribute Decision Making: Methods and Applications*, Springer-Verlag, New York (1992).
23. Hwang, C.L. and Yoon, K., *Multiple-Attribute Decision Making: Methods and Applications: A State-of-the-Art Survey*, Springer-Verlag, New York (1981).


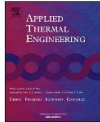
Annexe B- Article 2: The green integrated forest biorefinery: an innovative concept for the pulp and papers mills

Applied Thermal Engineering 73 (2014) 72–79

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Thermal Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apthermeng

The Green Integrated Forest Biorefinery: An innovative concept for the pulp and paper mills

Tatiana Rafione ^{a,*}, Mariya Marinova ^a, Ludovic Montastruc ^b, Jean Paris ^a

^a Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montreal, C.P. 6079, Succ. Centre ville, Montreal, Québec, Canada H3C 3A7 QC
^b Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), 4, Allée Emile Monso, BP 84234, 31432 Toulouse, France

H I G H L I G H T S

- The Green Integrated Forest Biorefinery (GIFBR) is a new biorefinery concept.
- A GIFBR includes a pulp mill, a biorefinery, a gasification and a polygeneration units.
- An implementation strategy by phase is proposed to successfully develop a GIFBR.
- To determine achievable level of integration between the GIFBR constituents is crucial.
- GIFBR concept technically and economically feasibility for pulp and paper mills.

A R T I C L E I N F O

Article history:
 Received 26 March 2014
 Accepted 12 July 2014
 Available online 19 July 2014

Keywords:
 Forest biorefinery
 Pulp and paper mill
 Gasification
 Optimization
 Polygeneration

A B S T R A C T

The Green Integrated Forest Biorefinery (GIFBR), a new concept suitable for implementation in pulp and paper mills is characterized by low greenhouse gases emissions, reduced water consumption and production of effluents. Its fossil fuel consumption must be nil. Several challenges have to be addressed to develop a sustainable GIFBR facility. An implementation strategy by phase is proposed to schedule the total capital investment over several years and to mitigate the economic risks associated with the transformation of an existing pulp and paper mill into a GIFBR. In the first phase of the methodology, the receptor mill and the biorefinery plant are selected. An intensive energy and material integration of the two plants is performed in the second phase, then a gasification unit is implemented and, finally a polygeneration unit is installed. The methodology is illustrated by application to a case study based on a reference Canadian Kraft mill. Each phase of the implementation strategy of the GIFBR is described.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The biorefinery has been defined by the National Renewable Energy Laboratory (NREL) as a “facility integrating biomass extraction and conversion processes and equipment to produce fuels, power, heat, and value-added chemicals” [31]. The forest biorefinery is an opportunity for the pulp and paper (P&P) industry to diversify its product mix and to generate revenues from new products. Biorefinery units can be integrated in a P&P facility to manufacture bioproducts in addition to core cellulose-based products [21]. This integrated complex is characterized by the sharing of raw materials, by-products, utilities, and infrastructure resulting in significant economic advantages such as capital

investment, reduced operating and utility costs. It also brings in additional revenues.

Among the different pulping processes, the Kraft process is particularly well suited as a receptor of the biorefining technologies, since part of lignin and hemicelluloses, which is normally burnt to recover its energy content, can be extracted from biomass and used as a raw material for the production of high value-added bioproducts [38]. In Canada, there are no less than 43 bleached pulp mills, primarily based on the Kraft process [4]. In addition, Kraft mills have several advantages such as existing energy and water networks, effluent treatment systems, trained manpower, and well developed partnerships with suppliers and consumers. The production capacity of the Kraft mills is important and the operating costs are reasonable.

Biorefineries offers a wide range of potentially attractive products, from biofuels to specialty chemicals. In addition to the traditional commodities used as transportation fuels, twelve building block chemicals have been identified by the NREL as promising

* Corresponding author. Tel.: +1 514 340 4711x5794; fax: +1 514 304 4159.
 E-mail address: tatiana.rafione@polymtl.ca (T. Rafione).

bioproducts that can be obtained from sugars, either through biological or chemical conversions. Those building blocks can be further processed to produce high-value bio-based chemicals or materials. The final products may be utilized by different industrial sectors such as textiles, housing or health and hygiene [39]. In order to be economically viable, the biorefinery must target the market demand the most suitable for its product mix.

Several examples of biorefinery units integrated in P&P mills have been reported in the literature. Studies have been performed to convert Kraft mills into integrated biorefineries, mainly for ethanol production [2,12,19,38]. Additional research was dedicated to gasification based biorefineries [8,17]; gasification of black liquor or wood residues has been evaluated as a mean to produce liquid fuels and chemicals. The focus of those studies was either the techno-economic feasibility [13] or the environmental benefit of developing an integrated forest-based complex [5,29]. In most of the studies, the opportunities for material and energy integration between the receptor mill and the biorefinery unit have not been taken into account.

An important feature of the integrated complex is its ability to become energy self-sufficient. The addition of a biorefinery unit to a P&P mill impacts the water and steam consumption of the overall facility. To avoid the possibility of using fossil fuel to satisfy the energy requirement, energy integration and optimization measures are proposed [21,28]. Energy efficiency projects to maximize heat recovery, to minimize utility consumption and to enhance condensate recovery and water system closure are sometimes implemented in P&P mills. Those projects generally consist of performing either thermal or water Pinch Analysis [3,18]. The interaction of the energy and water systems in P&P mills has motivated the development of combined optimization methods. Savulescu et al. [36,37], have developed a two stage methodology to identify system network design with minimum water and energy consumption. Mateos-Espejel et al. [25], and more recently Keshtkar [16], have proposed methodologies for combined energy and water analysis taking into consideration different measures (internal heat recovery, water reutilization, condensates return, energy upgrading and conversion, elimination of non-isothermal mixing) to improve the overall thermal energy efficiency of the Kraft process. The technique was applied to Canadian Kraft mills to evaluate the possibility to liberate enough steam to satisfy the demand of a biorefinery [22,23].

Most of the work done in the area of integrating biomass conversion technology into pulp mills for producing bioproducts focuses either on the energy aspect of the integrated facility [9,27,28] or on the economic requirements [10].

Forest biorefinery has been studied extensively over the last years. However, there has been no biorefinery concept proposal including specific bioprocesses targeted toward the development of an integrated facility with lower fossil fuel usage. In this paper, the problematic has been addressed by introducing a new concept, the Green Integrated Forest Biorefinery (GIFBR), a fossil fuel free integrated facility.

The aim of a zero fossil fuel consumption is of particular interest from an environmental and economic point of view but the development of such a facility is complex. Biorefinery processes to be implemented have to be carefully selected, the level of mass and energy integration between them has to be assessed to optimize the overall energy requirement and guarantee no fossil fuel usage. A strategy has to be proposed to mitigate the technical, economic and financial risks and uncertainties of developing an IFBR and assess its economic and environmental advantages. The novelty of such biorefinery concept lies in the way to consider the components of a GIFBR and how they should be interconnected to satisfy technical, economic and environmental requirements. In this work,

the GIFBR concept is first described, and its feasibility is subsequently illustrated by a case study. A methodology to develop a GIFBR based on an existing Canadian Kraft pulping mill is proposed.

2. The Green Integrated Forest Biorefinery

2.1. Concept definition

The GIFBR is a multi-revenue generating complex composed of four units: a P&P receptor mill, which is the core of the complex, a biorefinery unit manufacturing value-added bioproducts, a woody biomass gasification plant producing syngas and, a polygeneration unit generating green power and supplying cooling and heating to the integrated facility. A GIFBR is characterized by a zero fossil fuel consumption, minimum fresh water and energy demand, reduced amounts of water effluents and greenhouse gases emissions. An overview of this concept is presented on Fig. 1.

Multiple integration levels exist between the main units of the GIFBR. The receptor mill uses wood chips as a feedstock to produce either paper pulp or specialty pulp from which cellulose-based products are manufactured such as intelligent paper, biosensitive paper, nanocrystalline cellulose, etc. Part of a process stream from the pulp mill is diverted as feedstock to the biorefinery plant. Typically it is hemicellulosic pre-hydrolyzate or partially concentrated black liquor. The pulp mill also provides the utilities required by the biorefinery unit. Biomass residues from the pulping process and from external sources feed the gasifier unit. The produced syngas can replace the natural gas used on site to fire the lime kiln of the Kraft process and to initiate the boiler combustion in the steam plant; it can also be used to feed a turbine or a polygeneration unit for heat and power production, or be sold as a precursor for biochemicals production. The additional cooling and heating required by the integrated facility are supplied by the polygeneration unit. The higher level of integration between the different components is crucial for the development of an economically viable GIFBR. Several challenges, such as the site location or the level of potential integration between the units should be addressed to develop a sustainable GIFBR.

2.2. Implementation strategy

For the successful development of the GIFBR, a progressive implementation strategy is recommended and it involves five different phases, as illustrated on Fig. 2.

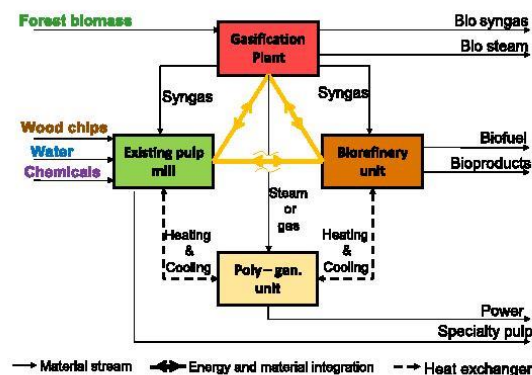


Fig. 1. Overview of the Green Integrated Forest Biorefinery concept.

2.2.1. Phase 1

The receptor mill which is the core of the IFBR is selected. The mill should have certain characteristics, such as potential for steam savings, advantageous geographical location near to downstream transformation industries and opportunities for process debottlenecking by extraction of wood components to increase pulp production. An unprofitable Kraft mill may still be a good candidate since it could be profitable once repurposed as a biorefinery.

2.2.2. Phase 2

The biorefinery unit is selected. The choice depends on different factors: a Kraft mill with a recovery boiler as a bottleneck might opt for lignin precipitation to decrease the recovery load. Conversion of hemicellulosic sugars is a suitable option for a dissolving pulp mill where a portion of hemicelluloses is extracted prior to pulping.

2.2.3. Phase 3

This phase consists on performing intensive mass and energy integration between the receptor mill and the biorefinery unit and is critical because it impacts upon the potential of the pulping mill to liberate resources such as steam and water for the requirements of the biorefinery. Conceptual or mathematical optimization methods can be applied to identify process integration measures. It is not recommended that energy optimization of the P&P alone be performed at this stage because this may restrict opportunities for energy integration.

2.2.4. Phase 4

The implementation of a gasification unit is a key step toward the development of the GIFBR as the syngas produced may be substituted to any source of natural gas used on site and primarily the natural gas used in the lime kiln. The lime kiln is an important equipment in the chemical recovery loop of the Kraft process. However, additional scenarios for syngas valorization can also be proposed.

2.2.5. Phase 5

The last phase of the methodology is only required when the specifications of the GIFBR have not been reached after phases 3 or 4. The polygeneration unit supplies cooling, heating and power for internal use or for sale. The amount of electricity produced depends on the excess heat production capacity of the receptor mill after implementation of steam and water efficiency enhancement projects in phase 3. Excess electricity will be sold to the grid, thus generating additional revenues.

2.3. Analysis of the GIFBR

The development of a GIFBR involves an in depth analysis of the constituent units to determine the achievable level of integration within the overall facility. This can be facilitated by using process simulation in each phase of the implementation strategy to support

the work. A simulation model of a GIFBR that consists of the pulping process and the biorefining process has been developed in ASPEN Plus. The biorefinery processes have been simulated in detail, while simplified modules have been used to represent the Kraft process. Nevertheless the simulation computes rigorous mass and energy balances. The simulation model developed for this work represents a typical Canadian Kraft pulp mill in terms of steam and water consumption, and effluent generation. The model has been validated through a comparison with reference data from existing mills and literature [7,30]. It is assumed that the equipments used within the IFBR are working to their normal capacity and efficiency and, any improvement in the equipment performance will result in better overall process efficiency. Optimization of operating conditions, such as the level of stream temperatures, has been considered during the phase 3 of the implementation strategy for mass and energy integration purpose.

The simulation model is used to perform technical, economic and environmental evaluation of the proposed GIFBR configuration. Each phase of the implementation strategy must meet economic and environmental specifications to ensure the sustainability of the GIFBR.

The sequencing of the phases in the implementation strategy is of particular importance as it ensures the development of a closed system. Phases 1, 2 and 3 of the implementation strategy result in a forest biorefinery that is fully integrated but still uses fossil fuel on site. It is with phase 4, the implementation of a biomass gasifier, that the integrated facility meets the requirement of the GIFBR. Phase 5 is only considered if with the previous phases of the implementation strategy, the complex still does not meet the GIFBR requirements and there are opportunities for additional improvements. As such, even if phase 3 and 5 both deal with energy integration and are by definition strongly connected, modification of the sequencing of the phase implementation is not recommended to ensure the successful development of a GIFBR.

The proposed implementation by phase is a mean to spread the required investment over a period of several years and to mitigate the economic risks associated with the conversion of an existing Kraft mill into a full GIFBR. In phase 1, the investment required is minimal as the receptor mill is already in place. In the following phases, equipment purchase and process modifications will entail additional financial outlays. Overall, the total investment increases with each phase.

3. Case study

The strategy for the development of the GIFBR has been illustrated through a case study, following the methodology by phase described above.

3.1. Phase 1: receptor mill selection

The core of the GIFBR selected in this study is a dissolving pulp mill. Dissolving pulp is a high purity cellulose pulp (>95% cellulose)

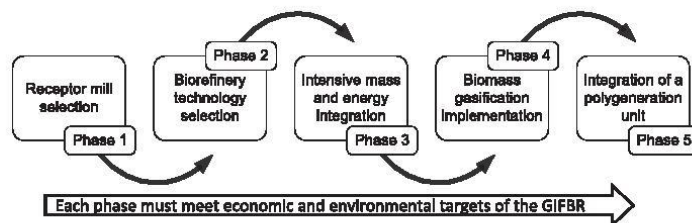


Fig. 2. Methodology for the development of a GIFBR.

which is used to manufacture products such as viscose, rayon, acetate, nitrates and ethers. It can be produced by the Kraft process with a pre-hydrolysis step to extract hemicelluloses. A diagram of the receptor mill process is shown on Fig. 3.

The wood chips to be converted into pulp are first treated with steam to remove impurities. This is followed by an extraction step in which hemicelluloses are removed prior to cooking. The methods commonly applied to recover hemicelluloses are hot water extraction, steam explosion, acidic and alkaline extraction. Steam and hot water do not affect significantly the dissolution of cellulose and are often used in dissolving pulp mills, where about 40% of the hemicelluloses contained in wood chips are removed. The stream generated in the pre-hydrolysis step contains C₅, C₆ sugars, dissolved lignin and weak organic acids.

The pre-hydrolyzed chips are sent to a cooking unit, where cellulosic fibers are separated from lignin to form the pulp. The delignification is performed at 170 °C using white liquor, a mixture of sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulfide (Na₂S). After cooking, the brown pulp is first purified to remove shives, knots and other debris, and then washed to separate the cellulose fibers from the spent delignification liquor. The pulp is bleached to dissolve the residual lignin and to obtain a brighter product, and finally drained, pressed, and thermally dried.

The weak black liquor containing about 15% of suspended solids is concentrated in a multiple effect evaporator to reach 70% suspended solids. It is then burnt in the recovery boiler to produce steam. The spent inorganic chemicals used in the delignification step are recovered as a smelt which is recaustified and reused in the delignification step. The recovery boiler produces high pressure steam (426 °C, 6000 kPa) which is decompressed through a turbine to medium pressure (338 °C, 1170 kPa) and low pressure (270 °C, 480 kPa) steam. To satisfy the energy requirements of the mill, additional steam is produced in a bark power boiler.

3.2. Phase 2: biorefinery selection

Furfural has been selected as a value-added product to be produced from hemicellulosic sugars. Today, furfural is manufactured almost exclusively from agricultural residues. China is the main producer. Furfural is characterized by a small market, 365,000 t/y in 2007, but a high selling price of around \$1500–\$1800/t in North America [11]. It is a chemical feedstock for other furan derivatives such as furfuryl alcohol, tetrahydrofuryl alcohol, methyl tetrahydrofuran.

The process considered in this study is based on the configuration described by Ref. [26]. A simplified diagram of a standalone process for furfural production is presented on Fig. 4. Part of the hemicelluloses is first extracted from wood via hot water extraction. The dilute pre-hydrolyzate stream is concentrated and the C₅ sugars are converted into furfural. The furfural is purified and concentrated by a two step azeotropic distillation.

A simulation model of the furfural biorefinery has been developed on ASPEN Plus. The steam and water consumption of the process are 95 MW and 29,000 t/d respectively for a furfural production of 58 t/d. When the furfural plant is integrated to a dissolving Kraft mill, the prehydrolysis step is already in place and the feedstock used for furfural production comes from the pulp mill in the form of pre-hydrolyzate.

3.3. Phase 3: mass and energy integration of the receptor mill and the biorefinery unit

The integration of the furfural process into the dissolving pulp mill places an additional demand on the existing utility systems and waste water treatment. The furfural biorefinery, including the prehydrolysis step, accounts for 13% of the total site steam consumption. LP steam is used to provide heat to the sugar conversion reactor and to the distillation columns of the purification step. The furfural production accounts for 23% of the total water site consumption; it is used mainly for cooling. A small part is used in the purification stage, in the condensers.

In the proposed GIFBR, the energy and water consumption should be entirely supplied by the receptor mill. Modern Kraft P&P mills are usually energy sufficient but do not have an energy surplus to support the requirement of an additional process. The steam and water production and consumption of the receptor mill are shown in Table 1.

The hemicelluloses extraction has an impact on both the flow-rate and the calorific value of the black liquor. As a result, the steam production of the mill is reduced by 20% but its steam demand is also reduced by 13% due to a lower consumption of steam in the evaporators as the amount of black liquor that has to be concentrated has decreased.

The addition of the furfural biorefinery will then require an increase of LP steam production of 7%.

The results obtained from the simulation are in good agreement with the data from the literature. Mao et al. [19] and Marinova et al.

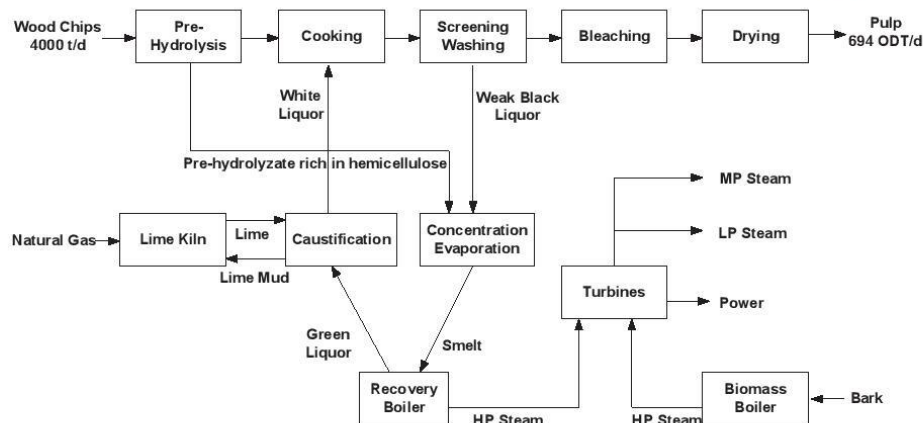


Fig. 3. Schematic representation of a Kraft mill with a pre-hydrolysis stage.

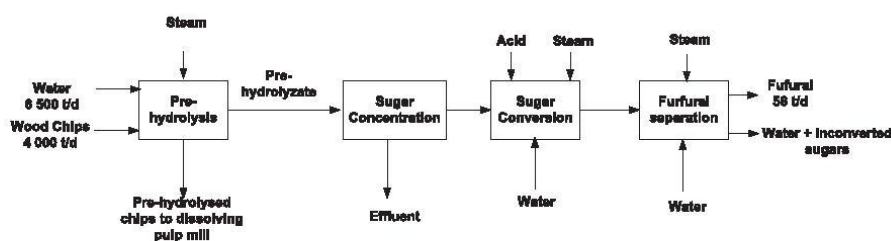


Fig. 4. Schematic representation of a standalone furfural process.

[21] have both concluded that a 10% hemicelluloses extraction from wood chips prior to digesting will result in a steam production reduction of 10%. Mora et al. [27] report a steam reduction of 12%. In all of those studies, the base case considered is a Kraft mill with a hemicelluloses extraction step. Mateos-Espejel et al. [24] have studied the conversion of a Kraft mill into a dissolving pulp mill. In their work, the decrease in pulp production accounts for 19% reduction of steam consumption and 14% reduction of steam production.

The mill is not able to supply the energy demand of the furfural plant without improving its energy efficiency. A mathematical optimization approach based on the following 4 steps has been used for combined energy and water analysis [33]:

- Analysis of the current mill configuration;
- Water allocation network synthesis;
- Selection of the optimum network design from the various solution;
- Modification the mill network configuration.

In this methodology, optimization is used to synthesize an optimum water network with minimum fresh water and energy consumption, and with minimum number of process connections. The approach used to define the water sinks and sources is innovative, as it takes into account the current temperatures of the water streams and the potential to maximize those temperatures, considering process and equipment constraints to save steam. The mathematical formulation of the optimization problem allows to target both water and energy consumption reduction.

It has been demonstrated that by applying the optimization method and modifying the water network of the receptor mill, steam and water consumption could be reduced by 13% and 40%, respectively [33]. The suggested network modifications are:

- Additions/modifications of the current Kraft mill water network (e.g. use of white water overflow in a bleaching washer, use of

bleaching effluents to heat up water used in the deaerator and to preheat the air entering the recovery boiler, etc)

- Addition of new connections for biorefinery integration (e.g. use of condensate returns in heat exchangers within the biorefinery plant, use of effluents from the distillation columns as boiler feed water, etc)

The reduction in steam consumption is then more than sufficient to support the addition of the furfural biorefinery.

3.4. Phase 4: biomass gasification implementation

The fourth phase of the methodology consists in the implementation of a gasification unit to produce syngas to primarily substitute the natural gas used in the lime kiln of the receptor mill. In a gasification process, the biomass is broken down into a mixture of CO, H₂, CO₂ and CH₄, called syngas. A wood biomass gasification process consists of three successive steps [35]:

- Biomass drying and pretreatment;
- Gasification;
- Cleaning of the syngas.

The purpose of the drying step is to decrease the required heat to raise the gasifier temperature to its operating target by reducing the moisture content of the biomass from 50–55% to 10–15 wt%. In the gasification step, the biomass go through three transformations:

- Pyrolysis, a thermal degradation of biomass and its conversion into char (solid phase), tar (liquid phase), and volatiles (gaseous phase);
- Partial oxidation in which oxidation reaction occurs to produce CO₂ and H₂O;
- Char gasification, a phase in which char reacts with carbon and steam to produce CO and H₂. In this step the syngas is partially

Table 1

Steam demand and production of the receptor mill vs. IFBR.

	Pulp mill	IFBR
Steam consumption (MW)		
Pulp production	198	184
Furfural biorefinery	0	12
Total	198	196
Steam production (MW)		
Black liquor	132	106
Bark fuel	76	76
Total	208	182
Water consumption (t/d)		
Pulp mill	40,000	40,000
Furfural biorefinery	0	12,000
Total	40,000	52,000

Table 2

Summary of the scenarios for syngas valorization.

Case	Base	A	B	C
Current bark to boiler (50% moisture, t/d)	644	644	—	644
Wood to gasifier (50% moisture, t/d)	—	330	644	644
Syngas produced (t/d)	—	370	660	660
Gas HHV dry (MJ/kg)	52	6.5	52	52
Gas ^a to lime kiln (t/d)	41	370	41	41
Gas sent to the combined cycle (t/d)	—	—	660	—
Gas sold to further processing (t/d)	—	—	—	660
Heat supplied to Lime kiln (MW)	24	28	24	24
Bark boiler steam production (MW)	82	82	—	82
Steam turbine electricity generation (MW)	18	18	—	18
IBGCC steam production (MW)	—	—	113	—
IBGCC power generation (MW _e)	—	—	77	—

^a Natural gas or syngas from the gasifier.

cleaned by a series of absorption–desorption operations in which the impurities are removed [35].

In the GIFBR, the syngas generated may be used to replace the natural gas in the lime kiln, as illustrated on Fig. 5. Depending on the biomass moisture content, small amount of syngas instead of natural gas could also be used to initiate the combustion in the boiler of the pulp mill in the steam plant. However, in the case of a receptor mill with a boiler fired with natural gas on its site, the shutdown of the boiler and its substitution by a biomass gasifier will have to be considered to meet the GIFBR specifications.

The technical and economic feasibility of producing syngas via biomass gasification to fire the lime kiln of the receptor mill has been assessed using a Matlab gasification model [34].

In the base case, the steam required by the P&P process is mainly produced by burning the black liquor in the recovery boiler. Additional HP steam is generated by combusting 644 t/d of wet bark in a biomass boiler. HP steam is fed to a back pressure turbine to produce 18 MW of electricity. The only consumption of fossil fuel is 41 t/d of natural gas used to fire the lime kiln.

In the proposed alternative (case A), the lime kiln is fired with syngas. Due to the lower heating value of syngas; 6.5 MJ/kg compared to 47 MJ/kg for natural gas [6], the syngas flow fed to the lime kiln should be about 7 times the flow of natural gas, surpassing the system capacity. Other technical issues reported in the literature are related to burner design, syngas water content or flame stability [14]. The syngas composition and properties strongly depend on the biomass feedstock origin and quality. As such it might vary along the year depending on weather conditions. The water content of the syngas should also be controlled as it is converted into water vapor that decreases the kiln production capacity. The presence of methane in syngas decreased the peak flame temperature. Other concerns are related to the accumulation of non-process elements in the lime cycle. However, despite those technical concerns, it has been proven to be technically feasible to use syngas to fire the lime kiln of a pulp mill after minor modification of the lime kiln operation. It has been done in several European pulp mills in the 1980s [15].

The investment capital required is important. However about 57 M\$ are required for the complete system; dryer, gasifier and gas cleaning for an expected saving in fossil fuel consumption estimated to 2 M\$ per year. The cost parameters used for the calculation are given in Table 3. Despite the important investment cost, the implementation of a gasification unit and the use of syngas to fire the lime kiln is environmentally attractive. A reduction of

approximately 38,000 t CO₂/y can be obtained by substituting 41 t/d of natural gas applying an emissions factor of 56 kg CO₂/GJ [6]. Due to the low cost of natural gas and the important investment required, the use of syngas to fire the lime kiln in the context of the GIFBR even if technically feasible may not be economically viable. An increase of natural gas price, the implementation of carbon emission taxes or biomass utilization credit in the future could justify the use of syngas in the lime kiln from an environmental point of view and from an economic perspective. In the mean time, options to valorize the syngas can be envisaged. Two additional options are considered.

In case B, the syngas is used in an integrated biomass gasification combined cycle (IBGCC). With the same amount of bark that the one used in the bark boiler of the receptor mill, it is possible to produce extra steam and electricity. The IBGCC configuration considered is similar to the one proposed by Larson et al. [17]. The syngas is cooled and cleaned before being sent to a gas turbine for electricity production. The gas turbine exhaust is fed to a heat recovery steam generator (HRSG). The steam produced is sent to a steam turbine producing electricity and steam. The amount of steam generated is sufficient warrant shutting down the bark boiler and generate extra steam and electricity for the GIFBR. The investment required is around 175 M\$ for the gasifier, the gas cleanup unit and the combined cycle power island. The sell of the extra utilities generated will bring annual revenue of 30 M\$.

In case C, all the syngas generated is sold for downstream transformation by the chemical industry. The investment required is estimated to 115 M\$ and the expected revenues are 16 M\$.

In both cases B and C, the lime kiln will continue to run with natural gas. All investment cost estimates are based on literature review (Cf. Table 3) and have been calculated for a specific production rate and year. The different options considered for the implementation of biomass gasification unit and the use of syngas are represented in Fig. 5. Results of the analysis are presented in Table 2.

Based on current and estimated prices for utilities and bio-products, the preferred option is option C where syngas is sold to an external client. A change in utility prices or environmental policies could result in a different conclusion.

3.5. Phase 5: integration of a polygeneration unit

The last phase in the development of a GIFBR consists in the implementation of a polygeneration unit composed of a steam turbine, a power generator and an absorption heat pump (AHP). A

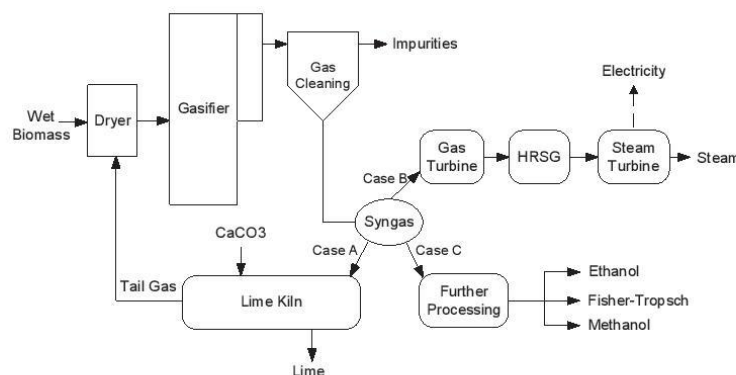


Fig. 5. Production of syngas for use in the lime kiln.

Table 3
Equipment, material and utility cost factors.

	Source	Cost
Equipment		
Gasifier island and Tar cracker (M\$)	Gribick 2007	35
Gas cleanup and sulfur recovery (M\$)	Larson 2006	40
Combined cycle power island (M\$)	Larson 2006	63
Utilities/products		
Electricity (cents/KWh)	Hydro-QC 2013	5.31
Natural gas (\$/GJ)	NRCan 2013	3.1
Steam (\$/ton)	Hypothesis	25
Syngas (\$/ton)	Hypothesis	68
Wet biomass (\$/ton)	Hypothesis	50

schematic representation of the system is shown on Fig. 6. Typically, MP steam is used to drive the AHP. The steam from the turbine provides heat to the generator for electricity production. In an AHP device, a refrigerant carrying heat is circulated between an evaporator (E), a condenser (C) and an absorber (A). Driving heat is supplied to the generator Q_G and the evaporator Q_E , while useful heat is released from the condenser Q_C (at a lower temperature) and the absorber Q_A (at a higher temperature).

Examples of integration consist on the implementation of a polygeneration unit into Kraft pulp mill and a biorefinery process. The integration of heat pumps within a process should respect certain rules to avoid situations where power is transformed into heat or work into waste heat. The option of implementing a polygeneration unit in the spent liquor concentration section of the Kraft process has been investigated by Marinova et al. [20]. They proposed a methodology for the implementation of a polygeneration unit taking into account the proper selection of heat sinks and sources in order to maximize the benefits. Their study demonstrates that the polygeneration unit could reduce the heating and cooling demand of a Kraft mill by 29 and 11% respectively, while producing about 2.2 MW of electricity.

Another study performed by Ajao et al. [1] consisted in implementing an AHP into the first distillation column of the furfural biorefinery. A single stage AHP with $H_2O/LiBr$ as a working fluid is proposed for implementation between the condenser and the reboiler of the distillation column. Heat from the condenser is transferred to the evaporator of the AHP device, while useful heat is released at a higher temperature from the AHP absorber and fed to the column reboiler. Operating pressure and concentration of the AHP are set to prevent crystallization of the working fluid. With the integration of an AHP, the heating requirement of the biorefinery could be reduced by 30% and the cooling requirement by 24% and additional heat is available to be used in the Kraft process for water pre-heating. In terms of economic, the implementation of an AHP

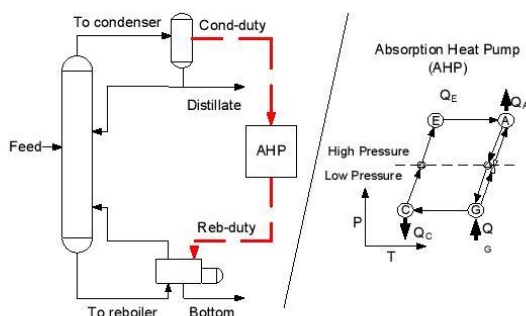


Fig. 6. Schematic representation of a polygeneration unit.

requires a payback period of less than 3.5 years and generates significant savings in utility.

4. Economic perspective

4.1. Capital cost

The implementation of a GIFBR will require modifications of the P&P process and purchase of additional equipment. Capital costs cover the biorefinery plant, piping and heat exchangers for the interplant utility network, a gasifier unit and an AHP. These capital costs have been estimated based on data from the literature using the common pre-engineering estimation method [32]. The values given by this method are approximative ($\pm 30\%$) but are very useful for early screening of potential options.

The addition of the biorefinery plant with a product capacity of 11,400 t/y of furfural requires an investment estimated at 26 M\$ [11]. The capital cost estimate for the biomass gasification is about 115 M\$ to produce syngas that will be sold for further processing. The investment required for the AHP equipment is estimated at 2 M\$ [1].

Modifications of the receptor mill for the support of the biorefinery have been estimated to be about 11 M\$.

The total project investment for the development of the GIFBR is 151 M\$.

4.2. Revenues

The feasibility of the GIFBR concept depends on the potential market price of the bioproduct manufactured, in this case furfural and green electricity. The production capacity of the Canadian pulp mills is often limited by the recovery boiler. Extraction of part of the hemicelluloses will liberate recovery boiler capacity which can be used to increase the pulp production rate. Using the assumption that withdrawing 1 ton of hemicelluloses gives a margin of 1.25 ton of pulp production [11], about 50 t/d of pulp could be additionally produced. The biorefinery will produce 11,400 t/y of furfural. The selling prices of pulp and furfural have been taken at 500 \$/t and 1500 \$/t, respectively [11]. The synthesis of an interplant utility network will reduce water and steam consumption, this will be considered as revenue in the economic analysis. Prices of utilities and products considered for the calculation are presented in Table 3.

Table 4 summarizes the economic analysis for the establishment of the GIFBR. The payback period is about 3 years, it is however necessary to spread this value overtime as the GIFBR will be developed phase by phase. The mass and energy integration of the GIFBR as well as the implementation of a gasification unit will require intensive capital cost but the result will be visible along the year. It is important to consider the GIFBR as a long term investment and transformation process of the receptor pulp mill.

Table 4
Economics of the GIFBR.

Implementation phase	Unit	Investment (M\$)	Revenue (M\$)	PBT (year)
Phase 1	Receptor Kraft mill	0	0	0
Phase 2	Furfural biorefinery and additional pulp production	26	28	0.9
Phase 3	Steam and water networks modification	11	6	1.8
Phase 4	Biomass gasifier : syngas sold for further processing	115	16	7
Phase 5	AHP unit	2	0.5	4
Total	GIFBR facility	154	51	3

5. Conclusion

The GIFBR, which is a new concept for transforming P&P mills into environmentally friendly integrated facilities has been presented and illustrated through a case study. A five phase methodology to develop economically viable GIFBR based on an existing P&P mill has been proposed. The application of the methodology has demonstrated that one of the main difficulties associated with the GIFBR development is to determine an achievable level of integration between the receptor pulp mill and the biorefinery unit. The ultimate goal is to reach an integrated biorefinery that is self-sufficient in terms of energy consumption and has excess of steam production. The GIFBR concept is technically and economically feasible, providing that the development of such integrated facilities is distributed over the years to spread the investment cost and mitigate the risks.

Acknowledgements

The financial support of the National Science and Engineering Research Council of Canada (grant CRDPJ 364665), BioFuelNet Canada (project 50) and the Ministère du Développement Économique, de l'Innovation et de l'Exportation (project PSR-SIIRI-702) is acknowledged.

References

- [1] O. Ajao, T. Rafione, M. Marinova, R. Legros, L. Fradette, J. Paris, Opportunities for energy upgrading by means of an absorption heat pump in an integrated forest biorefinery, in: The 4th Nordic Wood Biorefinery Conference (NWBC), October 23–25, 2012, Helsinki, Finland, 2012.
- [2] T. Amidon, The biorefinery in New York: woody biomass into commercial ethanol, *Pulp Pap. Can.* 107 (6) (2006) 47–50.
- [3] E. Axelsson, T. Berntsson, Pinch analysis of a model mill: economic and environmental gains from thermal process-integration in a state-of-the-art magazine paper mill, *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 20 (3) (2005) 308–315.
- [4] M. Benali, Z. Périn-Levasseur, L. Savulescu, L. Kouisni, N. Jemaa, T. Kudra, M. Paleologou, Implementation of lignin-based biorefinery into a Canadian softwood Kraft pulp mill: optimal resources integration and economic viability assessment, *Biomass Bioenergy* 67 (2013) 473–482.
- [5] A.L. Borron, M.C. McManus, G.P. Hammond, Environmental life cycle assessment of lignocellulosic conversion to ethanol: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (7) (2012) 4638–4650.
- [6] R.G. Boundy, S.W. Diegel, L.L. Wright, S.C. Davis, *Biomass Energy Data Book*, 2011.
- [7] S. Chandra, Effluent minimization: a little water goes a long way, *Tappi J.* 80 (12) (1997) 37–42.
- [8] S. Consonni, R.E. Katofsky, E.D. Larson, A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (9) (2009) 1293–1317.
- [9] R. Fornell, T. Berntsson, Process integration study of a Kraft pulp mill converted to an ethanol production plant – part A: potential for heat integration of thermal separation units, *Appl. Therm. Eng.* 35 (2012) 81–90.
- [10] R. Fornell, T. Berntsson, A. Åsblad, Process integration study of a Kraft pulp mill converted to an ethanol production plant – part B: techno-economic analysis, *Appl. Therm. Eng.* 42 (2012) 179–190.
- [11] FPLInnovations, Bio-energy and Bio-chemicals Synthesis Report, 2011.
- [12] W. Frederick Jr., S. Lien, C. Courchene, N. DeMartini, A. Ragauskas, K. Iisa, Co-production of ethanol and cellulose fiber from Southern Pine: a technical and economic assessment, *Biomass Bioenergy* 32 (12) (2008) 1293–1302.
- [13] E. Gnansounou, A. Dauriat, Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: a review, *Bioresour. Technol.* 101 (13) (2010) 4980–4991.
- [14] O. Ikonen, *Alternative Liquid Biofuels for Lime Kilns*, 2012.
- [15] J. Isaksson, Biomass gasification for lime kiln applications, in: *Proceedings of the 7th Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification*, 2006.
- [16] M.J. Keshtkar, Steam and Water Combined Analysis, Integration, and Efficiency Enhancement in Kraft Pulp Mills, *Ecole Polytechnique*, 2013.
- [17] E.D. Larson, S. Consonni, R.E. Katofsky, N. Consulting, I. Burlington, K. Iisa, W.J. Frederick Jr., A Cost-benefit Assessment of Gasification-based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry Volume 1 Main Report, Princeton University, Princeton, NJ, 2006.
- [18] B. Linnhoff, J. Flower, User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, Institution of Chemical Engineers Rugby, Warwickshire, UK, 1982.
- [19] H. Mao, J. Genco, A. van Heiningen, H. Pendse, Kraft mill biorefinery to produce acetic acid and ethanol: technical economic analysis, *BioResources* 5 (2) (2010) 525–544.
- [20] M. Marinova, E. Mateos-Espejel, B. Bakhtiari, J. Paris, A new methodology for the implementation of trigeneration in industry: application to the Kraft process, in: *Proceedings of the First European Conference on Polygeneration: Technologies and Application*, Tarragona, Spain, 2007, pp. 333–351.
- [21] M. Marinova, E. Mateos-Espejel, N. Jemaa, J. Paris, Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: the hemicellulose extraction case, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (9) (2009) 1269–1275.
- [22] M. Marinova, E. Mateos-Espejel, J. Paris, From Kraft mills to forest biorefinery: an energy and water perspective. II. Case study, *Cellul. Chem. Technol.* 44 (1) (2010) 21.
- [23] E. Mateos-Espejel, M. Moshkelani, M. Keshtkar, J. Paris, Sustainability of green integrated forest biorefinery: question of energy, in: *Proceedings of the Annual Conference of the Canadian Pulp and Paper Industry*, 2011, pp. 139–143.
- [24] E. Mateos-Espejel, T. Radiotis, N. Jemaa, Implications of converting a Kraft pulp mill to a dissolving pulp operation with a hemicellulose extraction stage, *Tappi J.* 12 (2) (2013) 29–38.
- [25] E. Mateos-Espejel, L. Savulescu, F. Maréchal, J. Paris, Systems interactions analysis for the energy efficiency improvement of a Kraft process, *Energy* 35 (12) (2010) 5132–5142.
- [26] L. Montastruc, O. Ajao, M. Marinova, C.B. Do Carmo, S. Domenech, Hemicellulose biorefinery for furfural production: energy requirement analysis and minimization, *JFOR* 1 (3) (2011) 48–53.
- [27] V. Mora, M. Mahmoudkhani, T. Berntsson, Scandinavian Hardwood biorefinery using “near-neutral” hemicelluloses pre-extraction – energy efficiency measures, *Chem. Eng. Trans.* 25 (2011) 411–416.
- [28] M. Moshkelani, M. Marinova, M. Perrier, J. Paris, The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: energy overview, *Appl. Therm. Eng.* 50 (2) (2013) 1427–1436.
- [29] D. Mu, T. Seager, P.S. Rao, F. Zhao, Comparative life cycle assessment of lignocellulosic ethanol production: biochemical versus thermochemical conversion, *Environ. Manag.* 46 (4) (2010) 565–578.
- [30] NRCAN, Benchmarking Energy Use in Canadian Pulp and Paper Mills, 2008.
- [31] NREL, Biomass Research, 2009.
- [32] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, R.E. West, K. Timmerhaus, R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [33] T. Rafione, M. Marinova, L. Montastruc, S. Domenech, B. Srinivasan, J. Paris, Optimization of water and energy consumption in an integrated forest biorefinery, *JFOR* 2 (4) (2012) 54–59.
- [34] P. Rofouie, M. Moshkelani, M. Perrier, J. Paris, A modified thermodynamic equilibrium model for woody biomass gasification, *Can. J. Chem. Eng.* (2013).
- [35] P. Rofouieeraghi, Biomass Gasification Integrated into a Reference Canadian Kraft Mill, *Ecole Polytechnique de Montréal*, 2012.
- [36] L. Savulescu, J.-K. Kim, R. Smith, Studies on simultaneous energy and water minimisation – part I: systems with no water re-use, *Chem. Eng. Sci.* 60 (12) (2005a) 3279–3290.
- [37] L. Savulescu, J.-K. Kim, R. Smith, Studies on simultaneous energy and water minimisation – part II: systems with maximum re-use of water, *Chem. Eng. Sci.* 60 (12) (2005b) 3291–3308.
- [38] A. Van Heiningen, Converting a Kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery, *Pulp Pap. Can.* 107 (6) (2006) 38–43.
- [39] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume 1 – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004. DTIC Document.